



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PAULA DE CÁSSIA ANDRADE SANTANA**

**Síntese e aplicações de nanocristais semicondutores de  
ZnCdTe em matriz de grafeno**

***Synthesis and applications of ZnCdTe semiconductor  
nanocrystals in graphene matrix***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PAULA DE CÁSSIA ANDRADE SANTANA**

**Síntese e aplicações de nanocristais semicondutores de  
ZnCdTe em matriz de grafeno**

Dissertação de Mestrado apresentado  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Eliana Midori Sussuchi**

**Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Iara de Fatima Gimenez**

***Synthesis and applications of ZnCdTe semiconductor  
nanocrystals in graphene matrix***

*Master dissertation presented to the  
Graduate Programm in Chemistry of  
the Federal University of Sergipe to  
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S232s Santana, Paula de Cássia Andrade  
Síntese e aplicações de nanocristais semicondutores de  
ZnCdTe em matriz de grafeno ; orientador Eliana Midori sussuchi. -  
São Cristóvão, 2018.  
93 f.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de  
Sergipe, 2018.

1. Química inorgânica. 2. Quantum dots. 3. grafeno. 4.  
Análise eletroquímica. I. Sussuchi, Eliana Midori. II. Título.

CDU 546:548.3



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Paula de Cássia da Silva Andrade apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 21/02/2018.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliana Midori Sussuchi  
Departamento de Química - UFS

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Renata Cristina Kiatkoski Kaminski  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa  
Universidade Tiradentes -Unit

## RESUMO

No presente estudo, foi obtido um novo nanocompósito a base de nanocristais semicondutores de ZnCdTe sintetizados *in situ* em óxido de grafeno reduzido. As caracterizações da heteroestrutura foram realizadas através da microscopia eletrônica de transmissão e utilizando as técnicas espectroscópicas de emissão e absorção UV-Vis, em que foi possível observar o crescimento dos nanocristais na matriz de óxido de grafeno reduzido, como também estimar o valor do *band gap* óptico. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar a superfície do nanomaterial e calcular o *band gap* eletroquímico, obtendo-se valor aproximado ao óptico. O estudo da multifuncionalidade em aplicações do nanocompósito obtido foi realizado utilizando o material como base de um sensor eletroquímico e também, como catalisador no processo de degradação do corante azul de metileno por exposição as ondas de ultrassom, empregando o procedimento de sonocatálise. Para avaliar as propriedades eletroquímicas, eletrodos de pasta de carbono modificados com o nanocompósito foram preparados, com uma área efetiva igual  $0,30 \text{ cm}^2$ . O eletrodo modificado mostrou elevada sensibilidade na detecção do pesticida carbendazim. Os parâmetros para as melhores condições de análise foram estabelecidos e uma curva de calibração foi construída com um comportamento proporcional a concentração da espécie eletroativa em uma faixa linear de  $9,98 \cdot 10^{-8}$  a  $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , apresentando um limite de detecção e quantificação igual a  $9,20 \cdot 10^{-8}$  e  $2,80 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado em amostras reais de suco de laranja, o qual detectou uma concentração de  $2,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do analito, este valor está acima do permitido pela legislação, indicando uma possível contaminação da matriz. O procedimento sonocatalítico demonstrou que a presença do nanocompósito como catalisador no processo de degradação do corante favoreceu a velocidade da reação de degradação do corante no qual, foi possível observar a sua mudança de cor do decorrer do tempo de exposição à energia ultrassônica.

**Palavras-chave:** Quantum dots, grafeno, detecção eletroquímica, carbendazim, degradação sonocatalítica, azul de metileno.

## ABSTRACT

*In the present study, a new nanocomposite based on ZnCdTe semiconductor nanocrystals synthesized in situ on reduced graphene oxide was obtained. The characterization of the heterostructure was done by transmission electronic microscopic and using spectroscopic emission and UV-Vis absorption techniques, where it was possible to observe the growth of nanocrystals in the rGO reduced graphene oxide matrix, as well as to estimate the value of the optical band gap. Cyclic voltammetry was used as a complementary characterization technique which was created to investigate the surface of the nanomaterial and calculate the band gap, obtaining approximate value to the optic. The study of the multifunctionality in applications of the obtained nanocomposite was carried out using the material as base of an electrochemical sensor and also, as a catalyst in the process of degradation of the methylene blue dye by exposure to the ultrasound waves, using the sonocatalysis procedure. To evaluate the electrochemical properties of the modified carbon paste electrodes with nanocomposite were prepared, with an effective area equal to 0.30 cm<sup>2</sup>. The modified electrode showed high sensitivity in the detection of the pesticide carbendazim. The parameters for the best conditions of analysis were established and a calibration curve was constructed with a behavior proportional to the concentration of the electroactive species in a linear range of  $9.98 \cdot 10^{-8}$  to  $1.20 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, with limit of detection and quantification equal to  $9.20 \cdot 10^{-8}$  and  $2.80 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, respectively. The method developed was applied in real samples of orange juice, which detected a concentration of  $2.91 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> of the analyte, above that allowed by the legislation, indicating a possible contamination of the matrix. The sonocatalytic procedure demonstrated that the presence of the nanocomposite as a catalyst in the dye degradation process favored the dye degradation reaction speed in which it was possible to observe its color change during the time of exposure to the ultrasonic energy.*

**Keywords:** Quantum dots, graphene, electrochemical detection, carbendazim, sonocatalytic degradation, methylene blue.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ilustração das estruturas eletrônicas de uma molécula para um semicondutor macroscópico.....	4
<b>Figura 2:</b> Representação a) armadilhas de superfície e b) efeitos das da recombinação radiativa na fluorescência. Adaptada da referência [24].....	6
<b>Figura 3:</b> a) Imagens de suspensões aquosas de nanocristais de CdTe com diferentes energias de emissão em função do tamanho e b) seus respectivos espectros de fluorescência. Adaptada da referência [28].....	7
<b>Figura 4:</b> Representação da estrutura do grafeno. Obtida da referência [32].....	8
<b>Figura 5:</b> Esquema do processo de redução do GO. Adaptada das referências [32, 34].....	10
<b>Figura 6:</b> Esquema do processo de transferência eletrônica no nanocompósito NCs/G. Adaptada da referência [32].....	12
<b>Figura 7:</b> Estrutura química do pesticida carbendazim.....	15
<b>Figura 8:</b> Esquema do processo de degradação e mineralização empregando um semicondutor. (CO: corantes). Adaptada da Referência [18].....	20
<b>Figura 9:</b> Estrutura química do corante azul de metileno.....	22
<b>Figura 10:</b> Fluxograma da obtenção do óxido de grafeno reduzido.....	26
<b>Figura 11:</b> Fluxograma da preparação do nanocompósito ZCT-rGO.....	28
<b>Figura 12:</b> Ilustração do eletrodo utilizando uma seringa de polipropileno.....	29
<b>Figura 13:</b> Espectros de absorção dos NCs de ZnCdTe e do compósito ZCT-rGO.....	33
<b>Figura 14:</b> Espectros de emissão dos NCs de ZnCdTe e do compósito ZCT-rGO, excitadas em 350 nm.....	34
<b>Figura 15:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a) óxido de grafeno reduzido; (b, c): Nanocompósito de ZnCdTe e rGO; (d) Presença das redes de difração.....	36
<b>Figura 16:</b> Voltamograma cíclico do ZCT-rGO em tampão borato de pH 9,0 com velocidade de varredura a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	38

<b>Figura 17:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos em tampão borato de pH 9,0 com velocidade de varredura a $50 \text{ mV s}^{-1}$ .	40
<b>Figura 18:</b> Voltamogramas cíclicos da solução $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ( $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl utilizando o EPCM/ZCT-rGO, com diferentes velocidades de varredura: a) 10; b) 20; c) 50; d) 100; e) 200; f) $300 \text{ mV s}^{-1}$ .	41
<b>Figura 19:</b> Relação entre as correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ).	44
<b>Figura 20:</b> Voltamogramas cíclicos em solução de dopamina ( $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{HClO}_4$ , empregando o EPC e o EPCM/ZCT-rGO, com velocidade de varredura a $50 \text{ mV s}^{-1}$ .	45
<b>Figura 21:</b> Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5,0 a $20 \text{ mV s}^{-1}$ empregando o EPC, EPCM/rGO e EPCM/ZCT-rGO.	46
<b>Figura 22:</b> Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5 a $20 \text{ mV s}^{-1}$ , empregando o EPCM/ZCT-rGO com diferentes pHs: (a) 5,0 (b) 6,0 (c) 7,0 (d) 7,5 (e) 8,0. Gráfico inserido expressa o potencial em função do pH.	48
<b>Figura 23:</b> Processo de oxidação do CBZ.	49
<b>Figura 24:</b> Variação da corrente de pico anódica em função do meio: (■) tampão B-R; (●) tampão acetato pH 5,0; tampão fosfato pH 6,0; 7,5; 8,0.	49
<b>Figura 25:</b> Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5,0 a $20 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando o EPCM/ZCT-rGO com diferentes teores do modificante.	50
<b>Figura 26:</b> Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5,0, utilizando o EPCM/ZCT-rGO <sub>20%</sub> em diferentes velocidades de varredura.	51
<b>Figura 27:</b> Variação da corrente do pico anódico em função do tempo de acumulação.	52
<b>Figura 28:</b> Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ em diferentes concentrações empregando o EPCM/ZCT-rGO <sub>20%</sub> em tampão B-R de	



pH 5,0 a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (a – h):  $9,98 \cdot 10^{-8}$ ;  $7,38 \cdot 10^{-7}$ ;  $2,00 \cdot 10^{-6}$ ;  $3,98 \cdot 10^{-6}$ ;  $5,96 \cdot 10^{-6}$ ;  $7,94 \cdot 10^{-6}$ ;  $9,90 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Gráfico inserido expressa a linearidade da concentração em função da corrente de pico anódica.....54

**Figura 29:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico empregando o EPCM/ZCT-rGO<sub>20%</sub> em tampão B-R de pH 5,0 com 10,0% de metanol, a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ : a) na ausência do suco de laranja (branco) e na presença de 5,0%. b) Adição e detecção de diferentes concentrações (a – g):  $7,38 \cdot 10^{-7}$ ;  $2,00 \cdot 10^{-6}$ ;  $3,98 \cdot 10^{-6}$ ;  $5,96 \cdot 10^{-6}$ ;  $7,94 \cdot 10^{-6}$ ;  $9,90 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Gráfico inserido expressa a linearidade da concentração em função da corrente de pico anódica.....57

**Figura 30:** Espectros absorção UV-Vis do azul de metileno empregando como catalisador a) energia do ultrassom; b) microesferas de alginato; c) microesferas contendo rGO; d) microesferas contendo ZCT-rGO.....60

**Figura 31:** Concentração do corante *versus* tempo de exposição a energia ultrassônica na presença dos catalisadores. (●) : Tempo necessário para atingir metade da concentração.....61

**Figura 32:** Fotos de amostras evidenciando a descoloração do azul de metileno a uma concentração inicial de  $6,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando as microesferas contendo ZCT-rGO. a) 0 minutos; b) 10 minutos; c) 30 minutos; d) 60 minutos; e) 90 minutos; f) 150 minutos; g) 180 minutos.....62

**Figura 33:** Cinética da reação de degradação do azul de metileno a)  $\ln(C_0/C)$  e b)  $1/[A]$ . Gráfico inserido expressa a linearidade do inverso da absorbância *versus* o tempo.....63

**Figura 34:** Mecanismo de degradação do azul de metileno. Figura obtida da referência [106].....65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Comparação da eficiência de alguns eletrodos utilizados na detecção do carbendazim.....	17
<b>Tabela 2:</b> Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas....	24
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros de reversibilidade de sistemas eletroquímicos.....	42
<b>Tabela 4:</b> Valores obtidos para o $\Delta E_p$ e $I_{pa}/I_{pc}$ .....	42
<b>Tabela 5:</b> Influência do AA e AC na corrente de pico do CBZ.....	55
<b>Tabela 6:</b> Estudo de repetibilidade e precisão do método nas condições otimizadas.....	56
<b>Tabela 7:</b> Resultados obtidos da recuperação através da adição do CBZ em amostras de suco de laranja.....	58

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Propriedades dos nanocristais semicondutores .....	3
1.2 Definição e propriedades do grafeno e seus derivados .....	8
1.3 Aplicação eletroquímica dos nanocompósitos a base de nanocristais semicondutores e grafeno.....	12
1.3.1 Detecção Eletroquímica do Carbendazim.....	14
1.4 Utilização de semicondutores em sonocatálise.....	18
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
2.1. Objetivo Geral .....	23
2.2. Objetivos Específicos .....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
3.1. Reagentes Utilizados .....	24
3.2. Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido.....	25
3.3. Obtenção <i>in situ</i> do nanocompósito a base dos nanocristais de ZnCdTe e rGO (ZCT-rGO).....	27
3.4. Preparação do eletrodo de trabalho.....	28
3.5. Preparação das soluções de carbendazim .....	29
3.6. Preparação das amostras .....	29
3.7. Preparação das microesferas de alginato e ZCT-rGO .....	30
3.8. Preparação das soluções de Azul de Metileno .....	30
3.9. Detecção Eletroquímica do Carbendazim.....	30
3.10. Degradação do Azul de Metileno .....	31
3.11. Técnicas de Caracterização.....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
4.1. Caracterização do nanocompósito a base de ZnCdTe e óxido de grafeno reduzido .....	33

4.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo quimicamente modificado com ZCT-rGO .....	37
4.2.1. Determinação da área efetiva do eletrodo.....	41
4.2.2. Estudo da taxa de transferência eletrônica.....	44
4.3. Aplicações dos nanocristais semicondutores de ZnCdTe em matriz de grafeno.....	46
4.3.1. Detecção eletroquímica do pesticida Carbendazim.....	46
4.3.2. Otimização dos parâmetros analíticos para detecção do carbendazim .....	47
4.3.3. Estudo da influência do eletrólito e pH .....	47
4.3.4. Estudo da influência do teor de modificante .....	50
4.3.5. Estudo da influência da velocidade de varredura .....	51
4.3.6. Estudo da influência do tempo de acumulação .....	52
4.3.7. Curva de Calibração .....	53
4.3.8. Estudo de interferentes e repetibilidade .....	55
4.3.9. Análise em Amostra Real .....	56
4.3.10. Aplicação do nanocompósito na degradação por sonocatálise do azul de metileno.....	59
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

*Mas é preciso ter manha  
É preciso ter graça  
É preciso ter sonho sempre  
Quem traz na pele essa marca  
Possui a estranha mania  
De ter fé na vida*

Milton Nascimento

## AGRADECIMENTOS

Graças ao bom Deus, se encerra mais uma etapa de minha vida. E à essa conquista, dedico todo o mérito a minha mãe e ao meu pai, Rita e Paulo, que foram os meus maiores incentivadores e me fizeram acreditar que eu podia vencer essa batalha. Dedico essa vitória também ao meu marido, Igor, sendo aquele que sempre me estendeu sua mão amiga, me apoiou, me confortou e me ofereceu todo carinho que eu precisei.

Agradeço a minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eliana Midori, pela confiança depositada em mim, apoio e ensinamentos. Um muito obrigada a minha coorientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lara Gimenez, por toda assistência oferecida a mim.

À família LCNT pela amizade e colaboração com o andamento do meu trabalho, em especial à Charlene Regina, por andar comigo de mãos dadas nessa jornada. A Jéssica e Sanny, amigas que o mundo acadêmico me deu e que levarei comigo sempre. A Jonatas e Tiago, por trabalharem comigo no desenvolvimento dos experimentos.

À toda a minha família de sangue, em especial à minha irmã, Tatiana, e a minha prima Valéria. A minha família de alma, Paulo, Giulia, Jasmine e Tia Rosângela, por todos os momentos de descontração. A todos os meus amigos queridos que me enviaram energia positiva nessa fase da minha vida, em especial a Felipe e Kalliane.

Ao meu professor/amigo, Dr. Alysson Barreto, por te me mostrado e me orientado a seguir esse caminho.

A UFS e ao PPGQ, por possibilitarem a realização desse mestrado, ao QUIBIOM e ao DQI pelo suporte de laboratório e a CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos meus cachorros e filhos de quatro patas, cissa e logan e a minha gata nani. Só de olhar para vocês, meu coração se acalma.

Um muitíssimo obrigada a todos que de alguma forma, direta ou indireta, contribuíram para essa conquista.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AA** - ácido ascórbico

**AC** - ácido cítrico

**ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**BC** - banda de condução

**BV** - banda de valência

**CBZ** - carbendazim

**EPA** - Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês Environmental Protection Agency)

**E<sub>oxi</sub>** - potencial de oxidação

**E<sub>pa</sub>** - potencial do pico anódico

**E<sub>pc</sub>** - potencial do pico catódico

**E<sub>red</sub>** - potencial de redução

**EPC** - eletrodo de pasta de carbono

**EPCM** - eletrodo de pasta de carbono modificado

**EPCM/rGO** - eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de grafeno reduzido

**EPCM/ZCT-rGO** - eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocompósito

**GO** - óxido de grafeno (do inglês graphene oxide)

**HOMO** - orbital molecular de maior energia ocupado

**I<sub>pa</sub>** - corrente do pico anódico

**I<sub>pc</sub>** - corrente do pico catódico

**LD** - limite de detecção

**LNLS** - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

**LNNano** - Laboratório Nacional de Nanotecnologia

**LUMO** - orbital molecular de menor energia não ocupado

**LQ** - limite de quantificação

**MPA** - Ácido 3-mercaptopropionico

**MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão

**NCs** - nanocristais

**NCs/G** - nanocompósitos a base de nanocristais semicondutores e derivados de grafeno

**OAs** - orbitais atômicos

**OMs** - orbitais moleculares

**PARA** - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

**PL**- fotoluminescente ( do inglês photoluminescence)

**ppm** - parte por milhão

**rGO** - óxido de graneno reduzido ( do inglês reduced graphene oxide)

**UV-vis** - região ultravioleta e visível

**VC** - voltametria cíclica

**VPD** - voltametria de pulso diferencial

**ZCT-rGO** - nanocompósito a base de ZnCdTe e rGO

$\Delta E_{el}$  - energia de *band gap* eletroquímico

$\Delta E_p$  - variação de potencial

$\Delta E_{opt}$  - energia de *band gap* óptico



## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia tornou-se crescente devido a capacidade de criação, caracterização e manipulação de estruturas sintéticas com dimensões inferiores a 100 nm [1] Os nanomateriais são definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão na escala nanométrica e apresentam propriedades intermediárias entre o nível atômico/molecular e estruturas macroscópicas, dessa forma, exibem características únicas dependentes do tamanho [2, 3].

A relevância dos estudos das nanoestruturas impulsionaram a fabricação de materiais com propriedades melhoradas e portanto, a combinação de vários componentes. Essa categoria composta de materiais híbridos é conhecida como nanocompósitos [1]. Dentro dessa classe, se destacam as heteroestruturas a base de nanocristais semicondutores e grafeno que oferecem funções adaptáveis e apresentam excelentes propriedades óptico-eletrônicas com promissoras aplicações no campo tecnológico [4].

Os nanocristais semicondutores (NCs), também chamados de “*quantum dots*” possuem características intrínsecas tornando-os materiais com alto potencial para aplicações no campo de análises químicas, ciências de materiais, diagnósticos e conversão de energia [1, 3]. Desde que foram descobertos, em 1980, os nanocristais semicondutores são bastante explorados por suas propriedades ópticas, os quais são relatados em diversos trabalhos da literatura [5-6]. Contudo, as eletrônicas ainda são pouco investigadas. No entanto, do ponto de vista eletroquímico, os NCs são promissores devido ao seu tamanho reduzido e grande área superficial [7-9]. Recentemente, pesquisadores vêm explorando suas propriedades elétricas, como Beitollahi e colaboradores [8], que utilizaram CdTe como modificante de um eletrodo de pasta de carbono para a determinação de dopamina e ácido úrico.

Com uma estrutura similar a um favo de mel, o grafeno é definido como uma monocamada de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  que exibe uma alta mobilidade eletrônica e condutividade térmica, bem como uma elevada resistência mecânica. Nas diversas áreas que o grafeno vem sendo estudado, a investigação

de compósitos utilizando o grafeno como matriz de materiais inorgânicos apresenta um maior potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e eletroquímicos [4, 10]. Dispositivos confeccionados em escala nanométrica a base desse material foram avaliados em células solares [11], catalisadores [12] e sensores eletroquímicos [13].

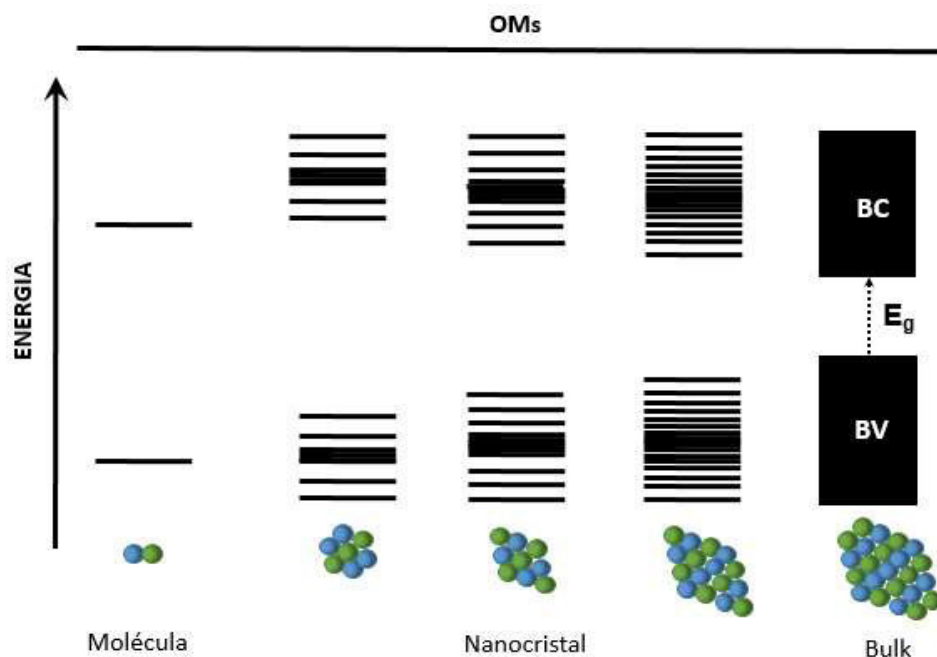
O emprego dos nanocompósitos como modificantes de eletrodos para atuarem como sensores eletroquímicos vem sendo realizado para aumentar o desempenho nas detecções eletroanalíticas [2]. O recente estudo desenvolvido por Matos e colaboradores, propôs a modificação de um eletrodo de pasta de carbono com o nanocompósito a base de nanocristais semicondutores e grafeno para a detecção dos fármacos lidocaína e epinefrina [13]. Os métodos eletroquímicos também estão sendo desenvolvidos para a quantificação de pesticidas como uma alternativa às técnicas cromatográficas líquidas e gasosas, uma vez que os agrotóxicos são poluentes que podem comprometer a saúde da população [14-16]. O uso das heteroestruturas no processo sonocatalítico também vale destaque, uma vez que seu emprego vem se mostrando mais eficiente na degradação de efluentes têxteis que comprometem o meio ambiente, como os corantes, quando comparado com os métodos convencionais de separação [12, 16-18]. Neste trabalho, os nanocompósitos baseados em nanocristais semicondutores ternários de ZnCdTe em matriz de grafeno foram preparados e empregados na detecção eletroquímica do pesticida carbendazim e na degradação do corante azul de metileno empregando a técnica de sonocatálise.

## 1.1 Propriedades dos nanocristais semicondutores

Os nanocristais semicondutores estão em uma classe intermediária entre átomos ou moléculas e os semicondutores em escala macroscópica (*bulk*). Portanto, suas propriedades tornam-se dependentes do seu tamanho reduzido e diferem do seu respectivo material *bulk*. As dimensões limitadas resultam no aparecimento de dois efeitos: 1) O aumento da fração de átomos na superfície, ou seja, uma maior razão área/volume, tornando-os mais reativos e 2) A modificação da estrutura eletrônica do material, provocando o efeito do confinamento quântico [19, 20].

Para descrever o efeito do confinamento quântico, duas abordagens foram propostas: a *top-down*, fundamentada pela física do estado sólido, a qual sugere que os nanocristais são fragmentos pequenos do material *bulk* e a *bottom-up*, com base nos princípios da química quântica que emprega os fundamentos da teoria do orbital molecular de forma que os NCs são considerados como uma grande molécula. De acordo com a teoria *bottom-up* a formação de moléculas maiores, a exemplo de *clusters* e semicondutores sólidos, ocorre de maneira análoga a sistemas menores como a do H<sub>2</sub>. Portanto, dois orbitais atômicos (OAs) combinam-se para formar dois orbitais moleculares (OMs), um ligante e um anti-ligante, de energias diferentes. Contudo, a medida que aumenta a quantidade de átomos na molécula o número de combinações é maior, o que provoca mais níveis de energia até que esses tornem-se muito próximos e numerosos a ponto de originar bandas quase contínuas, que são conhecidas para os semicondutores macroscópicos, como as bandas de valência (BV) e de condução (BC). Dessa forma, a densidade dos níveis de energia dos nanocristais semicondutores fica entre os níveis energéticos discretos das moléculas e as bandas contínuas do semicondutor *bulk* (Figura 1) [19-21].

**Figura 1:** Ilustração das estruturas eletrônicas de uma molécula para um semiconductor macroscópico.



Em sistemas semicondutores nanocristalinos, o orbital molecular ocupado de maior energia é chamado de HOMO e corresponde a “borda” superior da BV, enquanto que o orbital molecular de menor energia é o LUMO referente a “borda” inferior da BC. Portanto, sua estrutura eletrônica será caracterizada por níveis discretos de energia as margens da banda, enquanto na região central há uma maior densidade de estados. Por consequência, o espaçamento entre os orbitais HOMO-LUMO, ou *band gap*, é progressivamente maior para moléculas menores. Tal fato explica as notáveis propriedades ópticas e elétricas desses nanomateriais [19].

De maneira análoga aos semicondutores macroscópicos, os sistemas nanocristalinos através do fornecimento de energia, proveniente da excitação pela luz ou da elevação de temperatura, facilita a mobilidade de seus elétrons. Logo, a absorção dessa energia promove um elétron da banda de valência para a banda de condução formando um par elétron-buraco, com interação eletroestática, conhecido como éxciton, que está confinado dentro de um espaço finito com

diâmetro 1-100 nm e, portanto, seus portadores de carga apresentam uma quantidade energética elevada. Quando este elétron é relaxado, saindo da forma excitada, recombina-se com o buraco carregado positivamente e retorna ao seu estado fundamental emitindo um fóton, esse processo é conhecido como recombinação radiativa. Dessa forma, a formação desses pares dá origem a condutividade nesses materiais [20, 22-24].

A energia do éxciton pode ser quantificada através da Equação 1:

$$E_{ex} = \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

$E_{ex}$  = energia do éxciton

$h$  = constante de Planck

$m_e$  = massa do elétron

$m_h$  = massa do buraco

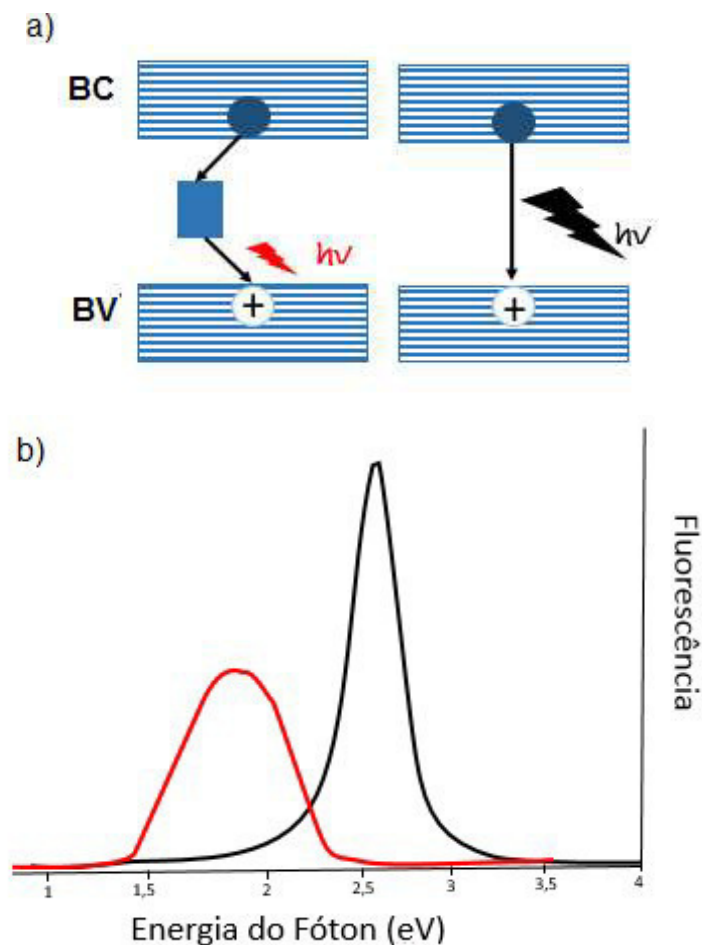
$R$  = raio do quantum dot

$e$  = carga elementar

$\epsilon$  = constante dielétrica do material bulk

Essa equação expressa a dependência das propriedades do material com seu tamanho uma vez que, a energia do éxciton é inversamente proporcional ao raio. Dessa forma, os efeitos provocados pelo confinamento quântico refletem nas propriedades espectroscópicas, então, a recombinação radiativa pode ser observada pela técnica de emissão fluorescente, na qual gera um espectro com bandas bem definidas. Porém, no percurso de excitação e relaxamento, os elétrons podem ficar presos em um estado de energia consequente dos defeitos de superfícies ou armadilhas, resultando em bandas de emissão menos intensas, mais alargadas e deslocadas para regiões menos energéticas (Figura 2) [20, 21, 24].

**Figura 2:** Representação a) armadilhas de superfície e b) efeitos das da recombinação radiativa na fluorescência. Adaptada da referência [24].

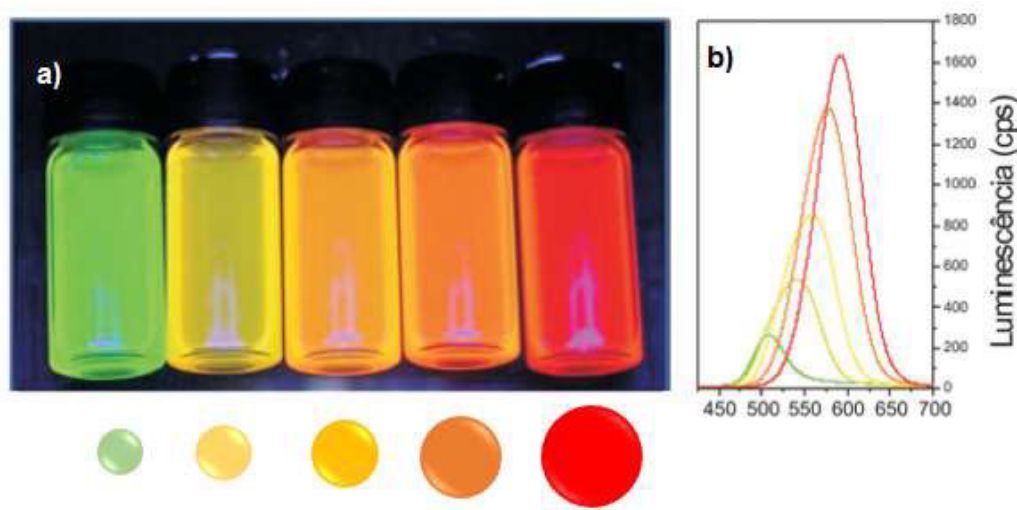


Nesse contexto, os nanocristais semicondutores do tipo II-VI, que são formados pelos elementos químicos pertencentes aos grupos 2, 13 e 16 da tabela periódica, são um dos mais importantes tipos de nanomateriais, devido às suas propriedades optoeletrônicas intrínsecas, consequentes do confinamento quântico. Dessa forma, o desenvolvimento das rotas sintéticas e caracterizações desses sistemas, bem como o entendimento de suas propriedades para futuras aplicações, tornou-se foco de estudos nas últimas três décadas [25-27].

Portanto, a liga binária telureto de cádmio (CdTe) sintetizada pela via aquosa merece destaque por representar os nanocristais mais investigados na literatura devido a sua alta fluorescência que pode ser ajustada através do controle no

tamanho das nanopartículas. Tal fato promove um espectro de emissão que pode partir da região do visível de maiores energias até alcançar a região do infravermelho próximo, atingindo praticamente toda área visível do espectro (Figura 3), fazendo com que esse nanomaterial seja promissor em diversas aplicações [26-28].

**Figura 3:** a) Imagens de suspensões aquosas de nanocristais de CdTe com diferentes energias de emissão em função do tamanho e b) seus respectivos espectros de fluorescência. Adaptada da referência [28].



No entanto, o uso do cádmio nos nanocristais pode limitar as suas aplicações, principalmente no campo biológico, devido à alta toxicidade deste metal. Dessa forma, o estudo da incorporação de outros íons no CdTe é necessário para a construção de ligas ternárias com o teor reduzido de Cd tornando seu emprego mais viável [29, 30]. Esses sistemas podem ser do tipo catiônico, formados por dois metais de baixa toxicidade dos grupos 2 e 13 (ZnCdTe, MgCdTe,) [7, 13, 30] ou aniônico, constituídos por dois elementos do grupo dos calcogênios (CdSeTe) [31]. Nesse contexto, o presente trabalho propôs a síntese de nanocristais semicondutores ternários de ZnCdTe *in situ* em matriz de grafeno.

## 1.2 Definição e propriedades do grafeno e seus derivados

Descoberto em 2004, o grafeno é um material que desperta grande interesse devido as suas excepcionais propriedades que podem revolucionar o ramo industrial e tecnológico com baixo custo de produção. Essa nanoestrutura bidimensional, semelhante a um favo de mel, é um alótropo do carbono com ligações fortemente coesionadas em uma hibridização  $sp^2$  e espessura monoatômica (Figura 4). Embora, o grafeno seja definido como uma única folha de átomos de carbono, esse conceito se estende ao empilhamento organizado de até dez camadas [32, 33].

**Figura 4:** Representação da estrutura do grafeno. Obtida da referência [32].



O grafeno é considerado um semicondutor com *band gap* igual a zero, sendo um promissor material para a substituição de materiais convencionais aplicados na área industrial devido a sua alta mobilidade eletrônica. Além de sua intrínseca propriedade elétrica, esta nanoestrutura apresenta uma alta qualidade cristalina, na ordem de um defeito por milímetro quadrado, elevada resistência mecânica, boa condutividade térmica e grande área superficial [34-36].



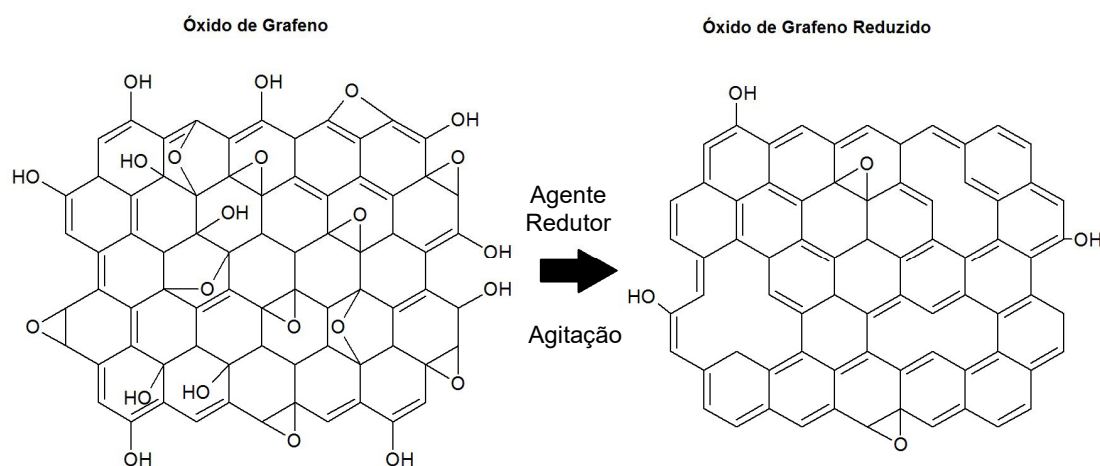
Apesar deste nanomaterial ser um alótropo do carbono, seus elétrons estão em um sistema  $\pi$ -conjugado e confinados em duas dimensões, o que lhe conferem propriedades condutoras semelhantes às dos metais. Além disso, as bandas de valência e condução são ligeiramente sobrepostas fazendo com que este material tenha uma alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente. Esse fenômeno é atribuído ao comportamento dos seus portadores de cargas como partículas relativísticas de massa zero que se movem a uma velocidade constante, sem sofrer dispersão, podendo ultrapassar a incrível marca de  $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  comparada a  $140.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  de um material convencional baseado em silício. Dessa forma, a linearidade da dispersão dos elétrons lhe garante um excelente transporte ao longo da estrutura do grafeno com o surgimento de um anômalo efeito *quantum hall*, fenômeno observado em sistemas 2D responsável pela formação da diferença de potencial quando este submetido a um campo magnético [32, 34-37].

Uma folha ideal de grafeno consiste apenas em átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . No entanto, os procedimentos para a obtenção deste grafeno são um limitante, já que os métodos tradicionais como o *peeling* do grafite e a deposição química de vapor resultam em materiais com elevada qualidade estrutural, porém com um baixo rendimento. Nesse contexto, rotas sintéticas para uma produção em massa estão sendo estudadas e uma alternativa é a preparação de derivados desse nanomaterial. Dessa forma, para a preparação do grafeno quimicamente modificado, a exemplo do óxido de grafeno (GO), o método de *Hummers* com as devidas alterações é o mais consolidado na literatura e consiste na exfoliação do grafite utilizando permanganato de potássio e ácido sulfúrico [32, 34, 38-40].

As folhas do óxido de grafeno apresentam parte de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  em suas bordas, como também ao longo de sua estrutura, devido à incorporação de grupos funcionais oxigenados consequente do processo de oxidação que rompe a rede  $\pi$ -conjugada. Portanto, a diminuição da fração  $sp^2$  implica no surgimento de deformações na estrutura do material e na redução da mobilidade eletrônica, comprometendo sua condutividade. Com o objetivo de

restabelecer o transporte de elétrons, o processo de redução do GO (Figura 5), é uma alternativa eficaz, uma vez que possibilita a recuperação da rede conjugada, elimina os grupos funcionais e remove os defeitos estruturais do GO. Porém, esse procedimento provoca buracos no plano basal da folha do óxido de grafeno reduzido (rGO) devido à perda de CO e CO<sub>2</sub>, dessa forma o rGO exibe características semelhantes, mas não idênticas ao grafeno original [29, 32, 41].

**Figura 5:** Esquema do processo de redução do GO. Adaptada das referências [32, 34].



O óxido de grafeno reduzido pode ser obtido por diversas técnicas, a exemplo da redução térmica e por reagentes químicos, contudo, o processo utilizando agentes redutores se mostrou um método mais simplificado com excelente desempenho e restabelecendo a condutividade elétrica do material. Dentre os reagentes redutores já reportados em estudos prévios, como a hidrazina, borohidreto de sódio e o iodeto de hidrogênio, o ácido ascórbico apresentou vantagens por ser um antioxidante natural, não tóxico e com eficiência na redução do GO [34, 40, 42-44].

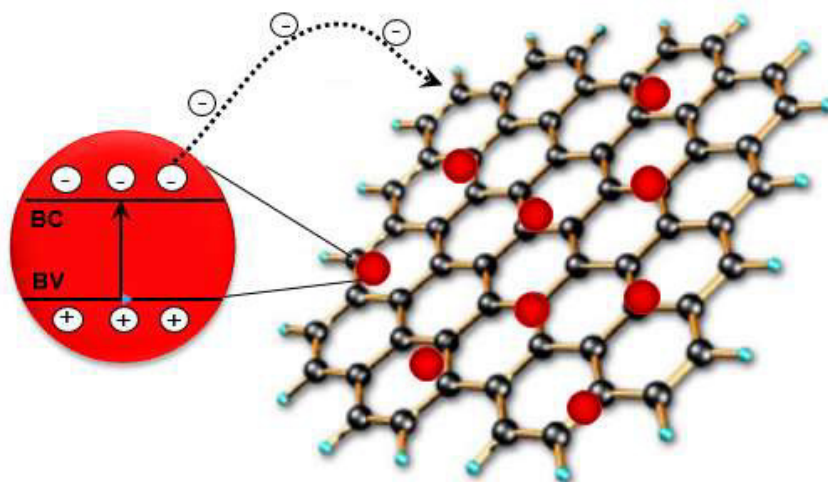
Devido as suas propriedades o grafeno torna-se um material em potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e eletroquímicos. E nesse, a

investigação de nanoestruturas híbridas utilizando o grafeno como matriz de materiais inorgânicos vem sendo realizada com o objetivo de potencializar o funcionamento dos nanomateriais [4].

Para maximizar o desempenho dos nanomateriais, muitos estudos estão voltados para a síntese de nanoestruturas híbridas ou nanocompósitos. A combinação de dois ou mais materiais oferece um melhor funcionamento quando comparados aos sistemas individuais, tal fato é atribuído ao efeito sinérgico [29, 41]. Nesse contexto, os materiais a base de nanocristais e grafeno (NCs/G) são promissores devido a melhoria de suas propriedades com potenciais aplicações, a exemplo, em sensores eletroquímicos [45] e fotovoltaicos [11], em fotocatalise [46], fotodeteção [47] e sonocatálise [12].

Na literatura existem várias metodologias sintéticas para a obtenção dos nanocompósitos NCs/G, porém o crescimento *in situ* das nanopartículas semicondutoras utilizando o grafeno e seus derivados como matriz, proporciona um transporte eletrônico eficaz entre os nanomateriais com interações eletroestáticas [41, 48]. Dessa forma, a transferência de elétrons entre esse sistema ocorre da banda de condução dos nanocristais para o grafeno, numa reação com o aumento de entropia e diminuição de energia, ou seja, termodinamicamente favorável (Figura 6) [4, 47, 49].

**Figura 6:** Esquema do processo de transferência eletrônica no nanocompósito NCs/G. Adaptada da referência [32].



Portanto, o grafeno comporta-se como um receptor de elétrons evitando a recombinação radiativa e promovendo uma boa separação de cargas e, portanto uma melhor condutividade do material, tornando os nanocompósitos promissores em aplicações eletroquímicas [4, 47, 49].

### 1.3 Aplicação eletroquímica dos nanocompósitos a base de nanocristais semicondutores e grafeno.

A estabilidade do nanocompósito a base de nanoscristais semicondutores e grafeno (NCs/G) é proveniente da forte interação entre os materiais constituintes, bem como a característica receptora de elétrons do grafeno que os dispersa em um sistema condutor de escala nanométrica e promove uma eficiente separação de cargas, o que torna esse material promissor para aplicações eletroquímicas [50, 51]. O estudo proposto por Markad e colaboradores [51], investigou a interação entre o rGO e o CdTe em uma estrutura híbrida utilizando a voltametria cíclica, a qual permitiu o cálculo do *band gap* eletroquímico, bem como a energia

dos orbitais HOMO e LUMO. Porém, o uso dos métodos eletroquímicos, empregando as heteroestruturas, está sendo explorado não apenas como técnica de caracterização, mas também no desenvolvimento de metodologias analíticas para detecção de espécies eletroativas [45].

O uso dos nanocompósitos como modificadores de eletrodos atuando como sensores eletroquímicos vêm sendo realizado para aumentar a intensidade das respostas/sinais, aprimorando o desempenho nas detecções eletroanalíticas [2]. Dessa forma, a característica sinérgica do sistema NCs/G, provocada pela boa distribuição das nanopartículas semicondutoras pela folha de grafeno, aumentam a intensidade do sinal analítico, o que justifica sua aplicação para essa finalidade [45].

Um trabalho realizado recentemente por Cincotto e colaboradores [45], propôs a síntese, caracterização e a aplicação de um material baseado em óxido de grafeno com CdTe. O eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com o nanocompósito foi utilizado para a determinação eletroquímica do hormônio  $17\beta$ -estradiol pela técnica de voltametria de pulso diferencial. O método analítico desenvolvido foi sensível ao analito e obteve um limite de detecção igual a  $2,80 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .

Outro estudo realizado por Matos e colaboradores [13], preparou heteroestruturas baseadas na liga ternária de MgCdTe com derivados de grafeno para o estudo da determinação eletroquímica simultânea da lidocaína e epinefrina. O eletrodo de pasta de carbono modificado com o grafeno contendo os nanocristais semicondutores foi empregado para a detecção dos fármacos utilizando a voltametria de pulso diferencial com limite de detecção de  $9,20 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para a lidocaína e  $9,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para a epinefrina.

Nesse contexto, o eletrodo de pasta de carbono (EPC) preparado por uma mistura de grafite em pó com óleo mineral, atuando como aglutinante, vem sendo um dos sensores eletroquímicos mais empregados nas últimas décadas, devido a facilidade e baixo custo em sua fabricação, superfície renovável e boa sensibilidade para detecção de espécies eletroativas. Contudo, para maximizar a sensibilidade e seletividade deste eletrodo, modificantes químicos como as

nanopartículas vem sendo incorporados em sua estrutura, sendo a base para a preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCMs). Dessa forma, as heteroestruturas a base de nanocristais semicondutores e grafeno tornam-se um material promissor para modificação do EPC, uma vez que sua capacidade de condução elétrica é superior a do grafite resultando em um aumento do desempenho eletroquímico [8, 52, 53].

### **1.3.1 Detecção Eletroquímica do Carbendazim**

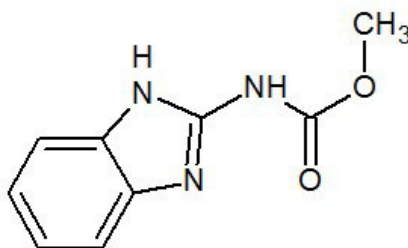
Neste tópico será abordado o uso do pesticida carbendazim e alguns trabalhos na determinação do mesmo, visto que este agrotóxico é de interesse no presente estudo e empregado no cultivo da laranja, produto que movimenta a economia do estado de Sergipe, tornando-o 4º maior produtor do fruto no país, com 14 municípios trabalhando para a sua exportação [54].

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) os pesticidas são definidos como substâncias ou misturas utilizadas na produção, colheita e armazenamento de alimentos. Essa ampla classe de espécies bioativas previne e combate as pragas que interferem na qualidade da plantação podendo ser classificadas de acordo com a sua atuação em: inseticidas, herbicidas e fungicidas. Como todos os agrotóxicos apresentam uma variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais, esses ainda são rotulados por sua classe química, a exemplo: os organofosforados, organoclorados e carbamatos [55-57].

Embora o emprego dos pesticidas seja essencial para aumentar a produção agrícola, seu uso abusivo torna-os potenciais ameaças à saúde da população. Dessa forma, estudos referentes aos efeitos toxicológicos dos pesticidas estão sendo amplamente discutidos na literatura [58]. Em um recente trabalho publicado, Mostafalou e Abdollahi [59] discutiram os efeitos dos agrotóxicos sobre a saúde humana e constataram que algumas doenças crônicas, como o câncer, podem ser causadas pela exposição a pesticidas.

Dentre essas substâncias, o carbamato de 2-metilbenzimidazole, popularmente conhecido como carbendazim (CBZ) é um pesticida de ação fungicida com fórmula molecular  $C_9H_9N_3O_2$  (Figura 7), que foi alvo de polêmica em janeiro de 2012, quando os Estados Unidos detectaram o uso dessa substância não permitida pela EPA em sucos de laranja importados do Brasil. O uso do carbendazim é legalizado no Brasil e recentemente, seu emprego foi autorizado nos EUA, porém, esse composto é quimicamente estável, tornando-o um poluente persistente em solos e águas. Dessa forma, seu uso deve ser monitorado a fim de evitar intoxicações, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o risco desse agrotóxico é considerado mediano com classificação toxicológica III, sendo um possível carcinógeno em humanos com limite máximo de resíduos igual  $2,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para amostras cítricas [58, 60-63].

**Figura 7:** Estrutura química do pesticida carbendazim.



Os métodos analíticos mais comuns empregados na quantificação desse e de outros pesticidas são as técnicas de cromatografia líquida e gasosa. No entanto, apesar de serem eficientes, esses procedimentos são trabalhosos, uma vez que, na maioria das vezes as amostras necessitam de um pré-tratamento. O alto custo de instrumentação somado a um longo tempo de análise são outros fatores que movimentam a busca por análises mais viáveis. Dessa forma, o emprego de metodologias eletroanalíticas vem sendo uma alternativa na detecção dos agrotóxicos, por serem técnicas mais baratas e com um preparo de amostra simplificado, esses métodos apresentam um menor tempo de análise exibindo elevada sensibilidade e seletividade [14-16].

Estudos empregando as técnicas cromatográficas para a detecção do carbendazim obtiveram limites de detecções comparáveis ou que podem ser atingidos aplicando as metodologias eletroanalíticas. O trabalho publicado por Chen e colaboradores [64] utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência obteve  $7,85 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  com limite de detecção em couve-nabiça como matriz, enquanto o estudo proposto por Granby e colaboradores [65] empregando a cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas encontraram limites de detecção para o carbendazim numa faixa de  $5,23 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,07 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para diferentes matrizes de frutas e vegetais. Já Shubani [66] e colaboradores desenvolveram uma metodologia analítica capaz de detectar  $2,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida aplicando a cromatografia iônica em amostras de água.

Nesse contexto, para suprir as limitações das técnicas cromatográficas algumas pesquisas para o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas já estão sendo propostas. Um estudo publicado por Razzino e colaboradores [67], discutiu a preparação de sensores eletroquímicos modificados com material híbrido a base de sílica porosa e nanotubos de carbono para detectar o CBZ em amostras de suco de laranja. As medidas foram realizadas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada e o limite de detecção calculado foi  $5,60 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  em uma faixa linear de  $0,20 - 4,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Petroni e colaboradores [16] sugeriram a utilização da voltametria de onda quadrada na detecção do carbendazim em presença de um surfactante aniônico, utilizando um eletrodo comercial “*screen-printed*” modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A melhor condição de análise foi em meio ácido e o limite de detecção obtido foi de  $1,40 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . O método desenvolvido foi aplicado para determinar traços de CBZ em amostras de suco de laranja e os resultados foram concordantes com os obtidos por cromatografia líquida.

A técnica de voltametria adsortiva de redissolução foi empregada por Khare e colaboradores [15], utilizando um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com amberlite-XAD2 e óxido de grafeno reduzido para a detecção do carbendazim. Após as otimizações das condições analíticas, o limite de detecção encontrado foi de  $3,10 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e o método foi validado para a determinação do CBZ em solo, frutas, sangue, amostras de soro, urina e águas subterrâneas.



A voltametria de pulso diferencial foi empregada na detecção do pesticida CBZ através de um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de ciclodextrina e óxido de grafeno. As correntes de pico anódico aumentaram de forma linear com a concentração do analito em uma faixa de  $5,00 \cdot 10^{-9}$  até  $4,50 \cdot 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, obtendo um limite de detecção de  $2,00 \cdot 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. O sensor eletroquímico proposto apresentou boa estabilidade para a detecção do CBZ com resposta satisfatória em amostras de água, podendo ser estendido para a determinação de outros pesticidas [68].

Embora algumas metodologias eletroanalíticas já tenham sido relatadas, como mostra a Tabela 1, os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que o uso dos nanocristais aumenta a atividade eletroquímica do óxido de grafeno reduzido, tornando o compósito um material em potencial para a determinação direta do CBZ. Além disso, a oportunidade de contribuir com a produção de novos sensores eletroquímicos e suprir algumas necessidades ainda existentes, a exemplo das detecções indiretas, torna o emprego do eletrodo desenvolvido vantajoso em virtude do baixo custo, praticidade em sua fabricação e superfície facilmente renovável, somados a um bom desempenho na detecção do carbendazim.

**Tabela 1:** Comparação da eficiência de alguns eletrodos utilizados na detecção do carbendazim.

<b>Eletrodo</b>	<b>Modificante</b>	<b>Técnica</b>	<b>LD (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Carbono vítreo</b>	GO/MWNTs	Voltametria de Pulso Diferencial	$5,00 \cdot 10^{-9}$	[69]
<b>Carbono vítreo</b>	Nitrogênio/GO	Voltametria de Pulso Diferencial	$5,20 \cdot 10^{-9}$	[70]
<b>Pasta de Carbono</b>	Amberlite-XAD2/rGO	Voltametria Adsorbtiva de Redissolução	$3,10 \cdot 10^{-9}$	[15]
<b>Pasta de Carbono</b>	Líquido iônico/ Carbono Mesoporoso	Voltametria de Pulso Diferencial	$2,60 \cdot 10^{-9}$	[71]
<b>Screen-Printed</b>	MWCNTs	Voltametria de onda quadrada	$1,40 \cdot 10^{-8}$	[16]

<b>Carbônico vítreo</b>	Cyclodextrin/GO	Voltametria de Pulso Diferencial	$2,00 \cdot 10^{-9}$	[68]
<b>Pasta de Carbono</b>	Fosfato de tricresilo	Voltametria Adsorção de Redissolução	$3,00 \cdot 10^{-7}$	[72]
<b>Carbônico vítreo</b>	fulereno/MWCNT/ Nafion	Voltametria de onda quadrada	$1,70 \cdot 10^{-8}$	[73]
<b>Carbônico vítreo</b>	SiO <sub>2</sub> /MWCNT	Voltametria de onda quadrada	$5,60 \cdot 10^{-8}$	[67]
<b>Pasta de Carbono</b>	Silicone OV-17	Voltametria Adsorção de Redissolução	$4,80 \cdot 10^{-8}$	[74]
<b>Pasta de Carbono</b>	Zeólita	Voltametria de onda quadrada	$1,50 \cdot 10^{-9}$	[75]

Com a finalidade de explorar a aplicação do material sintetizado, o presente estudo também propôs seu emprego em processos oxidativos avançados de corantes utilizando a técnica de sonocatálise.

#### 1.4 Utilização de semicondutores em sonocatálise

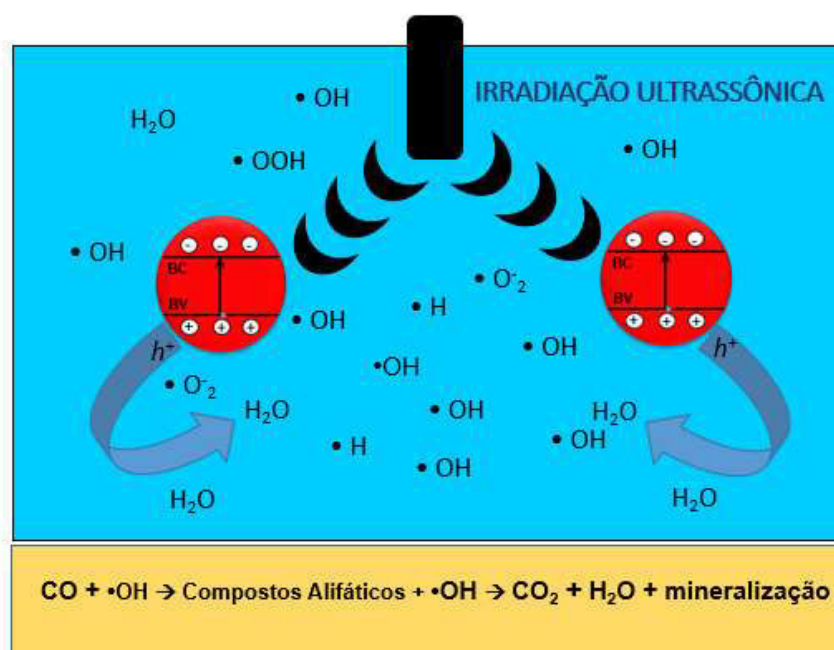
Nas últimas décadas, a aplicação de processos que utilizam as ondas de ultrassom, como os processos oxidativos avançados, tem ganhado destaque devido a sua alta eficiência e fácil operação na minimização dos efeitos negativos consequentes da degradação dos efluentes têxteis, quando comparados aos métodos convencionais, como: o tratamento biológico, flutuação, coagulação e adsorção [17, 76-78]. É bem discutido na literatura, que os corantes, como também seus produtos de degradação natural podem causar irritações cutâneas, nos olhos e no sistema respiratório, além de se apresentarem altamente mutagênicos e cancerígenos [18, 79, 80].

A eficiência desse processo é proveniente da frequência do ultrassom na faixa de 18-100 kHz, promovendo a formação do fenômeno de cavitação acústica que favorece um rápido crescimento de bolhas dentro da solução, gerando um “colapso” que resulta em altas temperaturas e pressões. Essas condições geram

a sonólise das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e produzem os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ). Essa espécie é um forte agente oxidante e provoca a degradação e mineralização de poluentes, a exemplo dos corantes [17, 81-84]. No entanto, o uso de ultrassom para essa finalidade, consome grande quantidade de energia, e o emprego exclusivo da sonólise raramente mineraliza completamente os corantes. Para contornar essas limitações, a combinação de um catalisador adequado com a sonólise, ou seja, um processo sonocatalítico, tem ganhado destaque devido ao potencial de melhorar a eficiência no processo de decomposição desses poluentes [85].

De acordo com a literatura, o emprego de semicondutores na sonocatálise vem se mostrando eficiente devido as suas excelentes propriedades físicas e químicas bem como, baixo custo em sua produção, baixa toxicidade e uma capacidade de mineralização completa [79], a exemplo do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) [86, 87] e o monóxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) [88]. A exposição desses materiais à irradiação ultrassônica promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução, originando os éxcitons. Os buracos formados contribuem para uma dissociação rápida das moléculas de água, gerando principalmente os radicais  $\bullet\text{OH}$  e, com energia suficiente para formar outras espécies reativas, como o  $\bullet\text{O}_2^-$  e  $\bullet\text{OOH}$ . Os radicais livres apresentam elevado potencial de oxidação e acelera o processo de degradação dos corantes, os convertendo a moléculas menores até a formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , quando ocorre a sua mineralização (Figura 8) [12, 18, 80].

**Figura 8.** Esquema do processo de degradação e mineralização empregando um semiconductor. (CO: corantes). Adaptada da Referência [18].



Em contrapartida, a rápida recombinação do par elétron-buraco, dificulta sua aplicação no processo sonocatalítico, tornando necessário o acoplamento de dois semicondutores com diferentes faixas de *band gap*, com a finalidade de alcançar uma efetiva separação de cargas [89].

No recente trabalho desenvolvido por Sajjadi e colaboradores [12], a atividade sonocatalítica do sistema CdSe/GQDs foi avaliada na degradação do azul de metileno e efetivamente potencializada quando comparada as nanopartículas do semiconductor CdSe puro. A eficiência do tratamento sonocatalítico utilizando a heteroestrutura, foi de 99,0% na degradação do corante de concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> e pH 9,0. A potência do ultrassom empregada foi 200 W, com o tempo de irradiação ultrassônica de 90 min. A reutilização do sonocatalisador CdSe/GQDs foi avaliada e como resultado, cinco aplicações sucessivas foram eficientes na remoção do corante sem ocorrer variações significativas.

Chakma e colaboradores [84] investigaram a sinergia da sonocatálise e a sonofotocatálise utilizando três catalisadores: ZnO puro e dopado com íons Fe<sup>3+</sup>

a partir de dois procedimentos de síntese. A descolorização de dois corantes têxteis, azul de metileno e o ácido vermelho B, foi utilizada no estudo da reação. Os experimentos revelaram uma sinergia negativa ao alterar as características do ultrassom e os eventos de cavitação no meio reacional. Uma das principais causas desse efeito são as ondas de choque geradas pelas bolhas de cavitação, que impedem a adsorção das moléculas dos corantes na superfície do fotocatalisador, reduzindo assim a probabilidade de interação das moléculas dos corantes com os radicais. O catalisador ZnO dopado com Fe favoreceu a geração de mais radicais  $\bullet\text{OH}$  e aumentou a descolorização dos corantes em comparação com o ZnO puro.

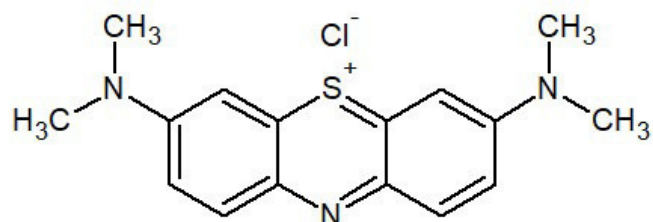
O estudo de Ghosh e colaboradores [18] propôs a utilização do material híbrido, CdSe-grafeno, como um excelente sonocatalisador. A diminuição na absorbância foi evidenciada com a análise da espectroscopia no UV/Vis e o decréscimo da intensidade da coloração dos corantes sugeriu a diminuição na concentração das soluções com o aumento do tempo a exposição ultrassônica. A rodamina teve uma degradação de 98,0% e o alaranjado de metila foi catalisado em 90,0%. A cinética da reação foi identificada como de primeira ordem e a reutilização do catalisador não mostrou nenhuma variação significativa na eficiência da atividade sonocatalítica. O grupo destacou o uso de condições na ausência de para provar que a degradação dos corantes estudados não necessita de condições especiais, como irradiação adicional com luz visível ou UV. Esses dados enfatizaram a estabilidade química dos catalisadores, os tornando promissores para aplicações.

O trabalho publicado por Kathaee e colaboradores [80] mostrou a eficiência da degradação do poluente orgânico, amarelo reativo 39, dopando o dióxido de zircônio, não com um semicondutor, mas com biocarvão. O nanocompósito preparado,  $\text{ZrO}_2\text{-BC}$ , foi utilizado catalisar o corante de concentração inicial 20 mg  $\text{L}^{-1}$  em pH 6,0. O catalisador modificado atingiu 96,8% de degradação do amarelo reativo 39. Os produtos de degradação foram analisados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

Para colaborar com essa linha de pesquisa recente e investigar a multifuncionalidade de aplicações, este trabalho propôs investigar eficiência do

nanocompósito, ZCT-rGO, na degradação do corante azul de metileno (Figura 9).

**Figura 9:** Estrutura química do corante azul de metileno.



Sabendo-se que o azul de metileno é um dos corantes bastante empregados nas indústrias têxteis, este poluente torna-se atrativo para estudos, uma vez que ele pode ser facilmente eliminado por processos oxidativos avançados, sem gerar produtos de degradação tóxicos [19].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse estudo foi a síntese *in situ* de nanocristais semicondutores de ZnCdTe utilizando o óxido de grafeno reduzido como matriz, para a obtenção de nanocompósitos e aplicação na detecção eletroquímica e sonocatálise.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Verificar o crescimento *in situ* dos nanocristais semicondutores em matriz de óxido de grafeno reduzido.
- Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para um melhor desempenho do EPCMs no monitoramento e detecção eletroquímica do pesticida carbendazim.
- Avaliar a viabilidade dos EPCMs preparado como sensor na detecção do pesticida carbendazim.
- Verificar a multifuncionalidade do nanocompósito empregando a técnica de sonocatálise.
- Estudar a degradação de corante azul de metileno.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados na síntese dos derivados de grafeno e do nanocompósito a base da liga ternária ZnCdTe e rGO, bem como os empregados nos preparos das soluções usadas na etapa eletroquímica e no processo de sono catálise, estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fabricante	Pureza
Telúrio em pó	Sigma-Aldrich	99,8%
Grafite em pó	Sigma-Aldrich	99,9%
Cloreto de cádmio hidratado	Sigma-Aldrich	98,0%
Cloreto de zinco	Sigma-Aldrich	99,0%
Cloreto de potássio	Dinâmica	99,5%
Boro hidreto de sódio	Dinâmica	98,0%
Ferrocianeto de potássio	Carlos Erba	99,0%
Ferricianeto de potássio	J.T. Barker	100,0%
Alginato de Sódio	Cromoline	90,0%
Cloreto de Cálcio Anidro	Vetec	96,0%
Acetato de sódio	Reagen	99,0%
Permanganato de potássio	Sigma-Aldrich	97,0%
Borato de sódio	Synth	99,5-105,0%
Nitrato de sódio	Cinética	99,0%



<b>Fosfato de sódio bibásico anidro</b>	Synth	99,0%
<b>Fosfato de sódio monobásico monohidratado</b>	Synth	98,0-102,0%
<b>Hidróxido de sódio</b>	IMPEX	99,0%
<b>Ácido Ascórbico</b>	IMPEX	99,0%
<b>Ácido 3-mercaptopropionico</b>	Sigma-Aldrich	99,0%
<b>Ácido sulfúrico</b>	CRQ	98,1%
<b>Ácido ortofosfórico</b>	Synth	85,0%
<b>Ácido acético</b>	Vetec	99,7%
<b>Ácido bórico</b>	Reagen	99,9%
<b>Ácido perclórico</b>	-	-
<b>Cloridrato de dopamina</b>	Hipolabor	-
<b>Carbendazim</b>	Pestanal	99,2%
<b>Azul de Metileno</b>	Dystar Dyes Company	-

---

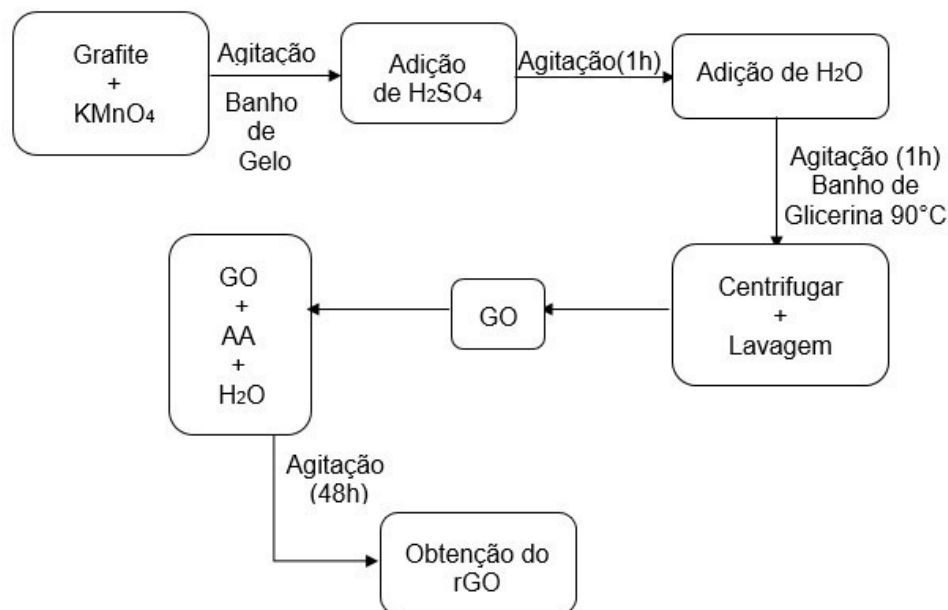
### 3.2. Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido

O óxido de grafeno reduzido (rGO) foi obtido a partir da redução do óxido de grafeno (GO). O procedimento para síntese do GO foi realizado pela exfoliação do grafite, sendo empregado o método de Hummers modificado [23, 39]. Em um béquer de 500 mL, foram colocados 5,00 g do grafite juntamente com 15,00 g de permanganato de potássio, atuando como agente oxidante. Essa mistura foi colocada em um banho de gelo para que, com o auxílio de uma bureta, 100 mL de ácido sulfúrico concentrado fosse adicionado gota a gota sob agitação constante, onde a mesma foi mantida por todo procedimento de síntese. Após o período de 1 hora, a solução foi retirada do banho de gelo, para a adição de 400

mL de água deionizada. Em seguida, foi levada para um banho de glicerina a aproximadamente 90°C, onde permaneceu por mais 1 hora. Ao fim desse período, foi possível observar a obtenção de um líquido de coloração marrom e brilhante. O produto resultante foi centrifugado e lavado para retirar possíveis resíduos do ácido.

Utilizando o GO previamente sintetizado, o procedimento de redução para a obtenção do rGO foi realizado empregando como agente redutor, o ácido ascórbico (AA). Para esta etapa da síntese, foram necessários 1,00 g de GO com 10,00 g de AA em 50 mL de água deionizada sob agitação constante a temperatura ambiente por 48 horas. Após o término desse período, a suspensão resultante foi armazenada em temperatura ambiente. A Figura 10 ilustra o resumo do procedimento de síntese.

**Figura 10:** Fluxograma da obtenção do óxido de grafeno reduzido.

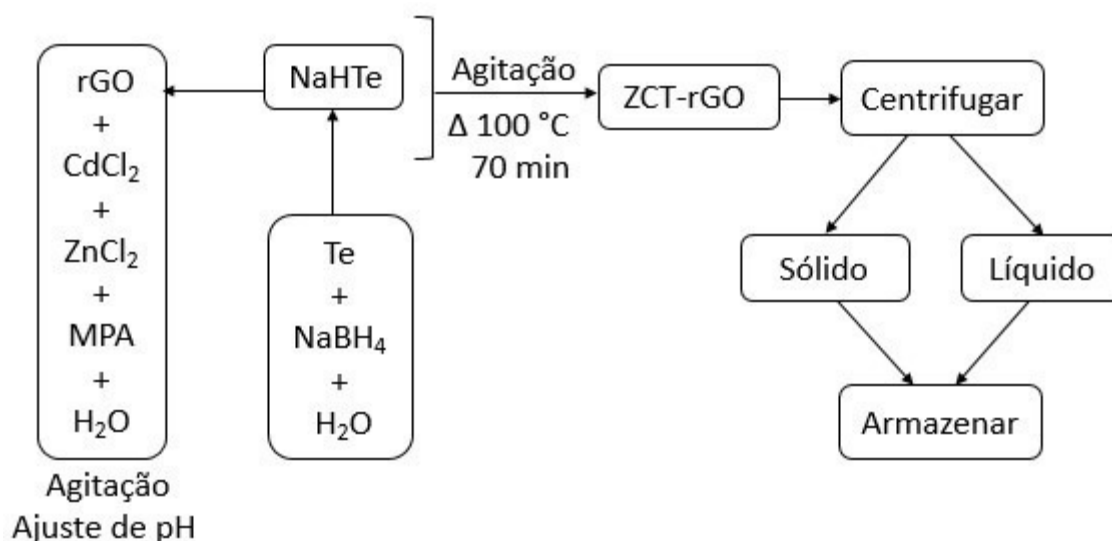


### 3.3. Obtenção *in situ* do nanocompósito a base dos nanocristais de ZnCdTe e rGO (ZCT-rGO)

A preparação dos nanocristais de ZnCdTe utilizando o rGO como matriz (Figura 11), com proporção estequiométrica do Te/metais/estabilizante de 0,2 : 1 : 1 : 1,2, foi realizada em duas etapas de síntese [7,13]. Primeiramente, foram adicionados a um balão de 3 bocas 2 mL de rGO sintetizado, 0,23 g de cloreto de cádmio, 0,17 g de cloreto de zinco, 300  $\mu$ L do estabilizante ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e 50 mL de água deionizada. Essa solução foi mantida em agitação e teve seu pH ajustado a 9,0 com uma solução de NaOH 0,20 mol L<sup>-1</sup>.

Para a segunda etapa da síntese, pesou-se 0,06 g de Te em pó e 1,50 g de NaBH<sub>4</sub>. Depois, as massas foram transferidas para um tubo de schlenk junto a 10 mL de água. Essa suspensão permaneceu em agitação mantendo-se a atmosfera de N<sub>2</sub>, com temperatura branda de aproximadamente 40°C até observar-se a alteração da coloração de violeta para incolor. Em seguida, 10 mL do produto da reação, NaHTe, foi adicionado a mistura do rGO com os precursores metálicos, resultando em uma suspensão de coloração alaranjada. Por fim, a suspensão foi colocada em uma autoclave e submetida a um tratamento térmico, permanecendo em agitação sob uma temperatura de aproximadamente 100°C por um período de 70 minutos. O produto da reação foi centrifugado com rotação de 4000 rpm para separar a parte sólida da parte líquida. Ambas foram armazenadas em geladeira para posteriores caracterizações.

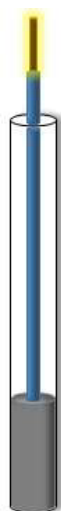
**Figura 11:** Fluxograma da preparação do nanocompósito ZCT-rGO.



### 3.4. Preparação do eletrodo de trabalho

A preparação do eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi realizada a partir da mistura de 70,00 mg de grafite em pó com 30,00 mg de óleo mineral, em uma proporção 7:3 (m/m). A homogeneização da pasta foi manual e ocorreu por um período de 20 minutos com um auxílio de um pistilo e almofariz de ágata. Para o preparo do eletrodo quimicamente modificado com o óxido de grafeno reduzido (EPCM/rGO), primeiramente foi realizada uma diluição da solução de rGO concentrada para as condições semelhantes a síntese do nanocompósito. Portanto, 2 mL foram diluídos para 50 mL de água, centrifugados e então 20,00 mg do precipitado foram utilizados para a preparação da pasta, juntamente com 50,00 mg de grafite e 30,00 mg de óleo, mantendo a proporção 7:3 (m/m). Os eletrodos modificados com o ZCT-rGO foram preparados de modo análogo ao EPCM/rGO. Outras composições também foram estudadas, utilizando 5,00, 10,00, 15,00 e 30,00 mg da heteroestrutura obedecendo a proporção 7:3. As pastas foram introduzidas em uma seringa de polipropileno para a confecção dos eletrodos com um fio de cobre para o contato elétrico (Figura 12). Em todos os experimentos realizados foram utilizados eletrodos recém preparados.

**Figura 12:** Ilustração do eletrodo utilizando uma seringa de polipropileno.



### **3.5. Preparação das soluções de carbendazim**

Uma solução estoque de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida foi preparada utilizando o reagente sólido dissolvido em 5 mL de água ultrapura. Os volumes ( $\mu\text{L}$ ) necessários para o procedimento eletroanalítico foram retirados da solução estoque e diluídos para uma cela eletroquímica de capacidade igual a 10 mL contendo o eletrólito suporte.

### **3.6. Preparação das amostras**

As frutas da laranja foram adquiridas em uma feira livre local e o suco do fruto foi extraído com o auxílio de um extrator manual. Posteriormente, o suco coletado foi centrifugado em dois ciclos de 4000 rpm por 10 minutos para a remoção dos resíduos. As amostras foram armazenadas em um vidro âmbar e levada a geladeira. Uma alíquota da solução estoque do carbendazim, de volume previamente calculado, foi diluída em metanol e solubilizada no suco extraído para posterior análise.

### **3.7. Preparação das microesferas de alginato e ZCT-rGO**

Para a preparação das microesferas, 0,20 g do nanocompósito e 1,00 g de alginato foram colocados em 50 mL e levados a agitação com aquecimento brando para homogeneização. A mistura foi transferida para uma bureta e gotejada em uma solução 1,00 mol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> para a formação das microesferas. Em seguida, essas foram recolhidas, lavadas com água destilada e liofilizadas [90].

### **3.8. Preparação das soluções de Azul de Metileno**

Uma solução estoque de concentração 0,01 mol L<sup>-1</sup> do corante azul de metileno foi preparada utilizando uma massa apropriada dissolvida em 10 mL de água ultrapura. Para o preparo das soluções, alíquotas de 650 µL da solução estoque foram retiradas e diluídas a uma concentração de 6,50.10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.

### **3.9. Detecção Eletroquímica do Carbendazim**

As medidas para a detecção do carbendazim foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100. Os experimentos de voltametria de pulso diferencial (VPD) foram realizados em uma célula eletroquímica de 15 mL contendo um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado com o nanocompósito (EPCM/ZCT-rGO), um fio de platina atuando como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência. O EPCM/ZCT-rGO com o teor de 20,0% de modificante foi adicionado em solução tampão B-R pH 5,0. Os voltamogramas foram gerados pelo programa NOVA 2.0.

### 3.10. Degradação do Azul de Metileno

O processo de degradação do corante foi realizado em um banho de ultrassom (modelo Elmasonic P) operando em uma frequência de 37 kHz a 100 % de potência. Ao início dos experimentos, as microesferas permaneceram em repouso por 30 minutos na ausência de luz para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Em seguida, iniciou-se o monitoramento da degradação do azul de metileno, através da retirada de alíquotas (2 mL) em um intervalo de tempo de 0 a 150 ou 180 minutos. As alíquotas foram analisadas no UV-vis.

### 3.11. Técnicas de Caracterização

- **Espectroscopia de Absorção no ultravioleta visível (UV-vis):** As medidas ópticas de absorção foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 na região de 200-700 nm, em temperatura ambiente.
- **Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL):** Os espectros de emissão foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um instrumento Perkin Elmer LS 55 na região de 380-680 nm com excitação das amostras no comprimento de onda igual a 350 nm.
- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):** Os aspectos morfológicos e cristalinos das amostras de nanocompósito ZCT-rGO foram obtidos através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET, MSC-Jeol 2100 operando a 200 kV) localizado no LNNano-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS.
- **Caracterização eletroquímica:** O comportamento dos eletrodos foram investigados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100. Para o estudo foi utilizado uma célula eletroquímica contendo 10 mL do tampão borato (pH 9,0), a 25 °C, em um sistema convencional de três eletrodos: O EPC ou EPCMs atuando como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência de Ag/AgCl

e um fio de platina (Pt) como contra eletrodo. O tampão borato foi desaerado com N<sub>2</sub> por um período de 15 minutos e em seguida, as medidas foram realizadas utilizando a técnica de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.

Para a determinação da área efetiva do eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com o nanocompósito (EPCM/ZCT-rGO), o método empregado também foi a voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura 10, 20, 50, 100, 200 e 300 mV s<sup>-1</sup> em uma solução de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> a 1,00.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 1,00 mol L<sup>-1</sup>. A taxa de transferência de elétrons do EPCM/ZCT-rGO foi verificada em uma solução contendo 1,00.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de dopamina e 1,00 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> em velocidade de varredura igual a 50 mV s<sup>-1</sup>.



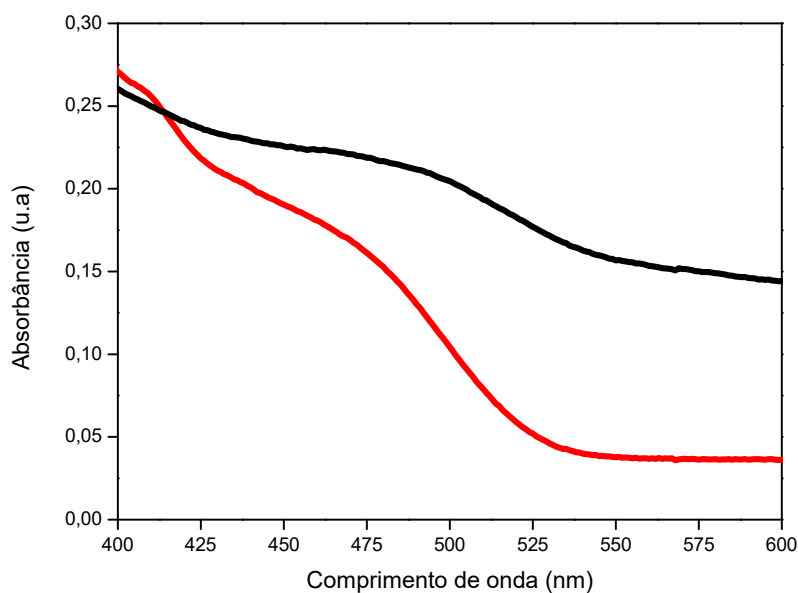
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do nanocompósito a base de ZnCdTe e óxido de grafeno reduzido

No presente trabalho, o líquido resultante síntese do nanocompósito nomeado de ZCT-rGO, foi considerado uma suspensão do nanocristal semicondutor ternário ZnCdTe, considerando que seu crescimento não ocorreu somente na superfície da folha do óxido de grafeno reduzido, resultando em uma suspensão com os NCs. O estudo das propriedades ópticas do nanomaterial híbrido ZCT-rGO foram avaliados utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção UV-vis e emissão fluorescente. O crescimento dos nanocristais e a morfologia do nanocompósito foi verificada utilizando as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Na Figura 13, as bandas de absorção revelaram absorbância máxima em 475 nm e 493 nm para o semicondutor ZnCdTe e para o nanocompósito ZCT-rGO, respectivamente.

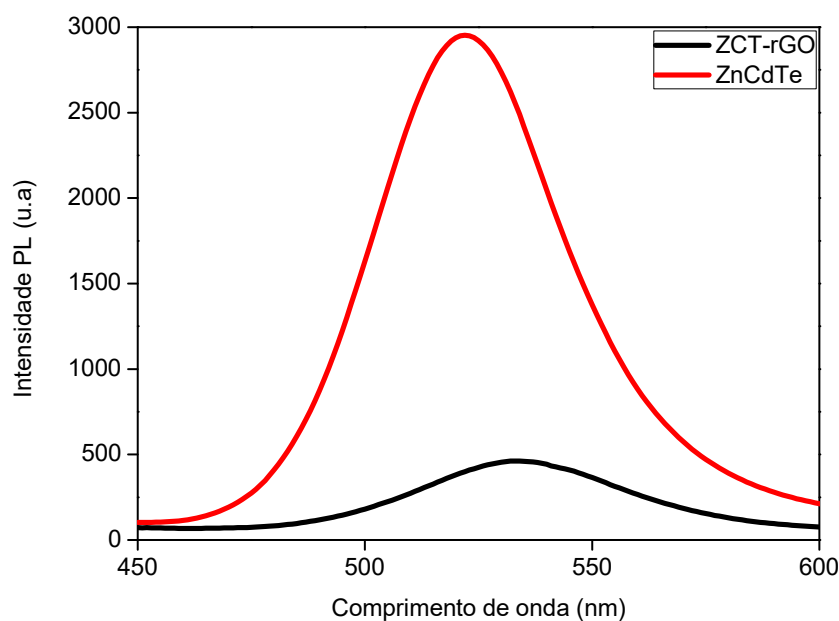
**Figura 13:** Espectros de absorção dos NCs de ZnCdTe e do compósito ZCT-rGO.



As bandas obtidas tiveram comportamento similar ao trabalho realizado por Markad e colaboradores [51], que investigaram a interação do CdTe com óxido de grafeno reduzido. O deslocamento do ombro para regiões de menores energias evidencia o crescimento *in situ* facilitado devido à forte interação dos nanocristais com o óxido de grafeno reduzido. Vale destacar, que a observação de ombros ao invés de bandas bem definidas é comum para este tipo de material, devido a polidispersividade no tamanho dos nanocristais e sobreposição de suas bandas.

É possível observar na Figura 14, que os nanocristais de ZnCdTe apresentam uma intensa emissão em aproximadamente 522 nm. Esse resultado está de acordo com o estudo proposto por Matos e colaboradores [7], no qual discutiram os parâmetros de síntese aquosa para a obtenção da liga ternária de ZnCdTe. O espectro obtido para os nanocompósitos, apresenta um deslocamento na banda, com emissão em 533 nm.

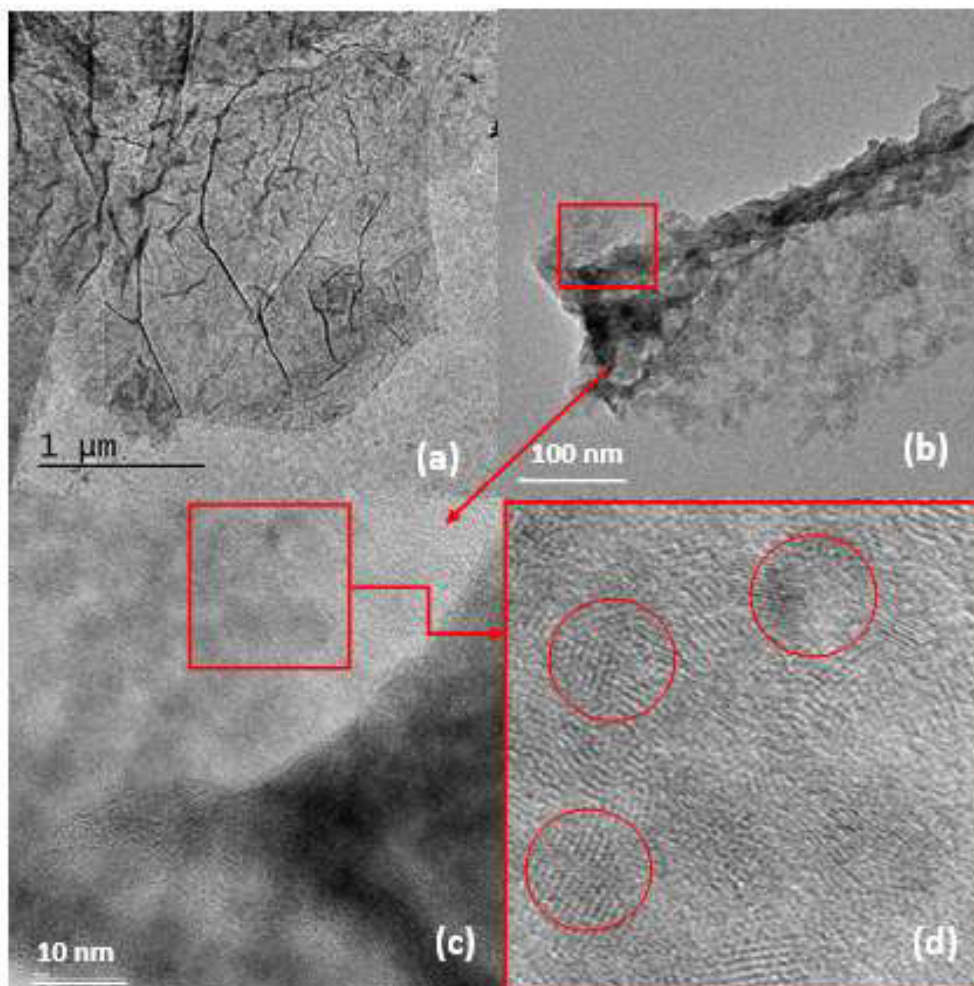
**Figura 14:** Espectros de emissão dos NCs de ZnCdTe e do compósito ZCT-rGO, excitadas em 350 nm.



Esse fenômeno foi concordante com os resultados obtidos pelo espectro de absorção UV-Vis, no qual também sofreu um deslocamento para uma região de menor energia, evidenciando a aglomeração dos nanocristais de ZnCdTe nas folhas rGO. Também é possível visualizar uma supressão da fluorescência, resultante da transferência dos elétrons da banda de condução do ZnCdTe para o óxido de grafeno reduzido. Dessa forma, o rGO pode ser interpretado como uma armadilha, que captura os elétrons, impedindo a recombinação radiativa dos pares elétron-buraco, reduzindo assim a emissão fluorescente do ZCT-rGO e promovendo o deslocamento da banda de emissão para regiões de menores energias [4, 7, 13, 51, 91]. Os aspectos observados sugerem o crescimento efetivo dos nanocristais na superfície do óxido de grafeno reduzido.

Na Figura 15, podemos observar que as imagens obtidas pela microscopia de transmissão revelam uma morfologia típica da folha de rGO com regiões mais escuras, sugerindo aspecto rugoso ou com dobras, bem como camadas transparentes (Figura 15a). Esse aspecto rugoso é responsável pela redução da energia superficial e leva a formação de folhas estáveis que admitem a adsorção dos nanocristais em sua superfície [23, 51].

**Figura 15:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a) óxido de grafeno reduzido; (b, c): Nanocompósito de ZnCdTe e rGO; (d) Presença das redes de difração.



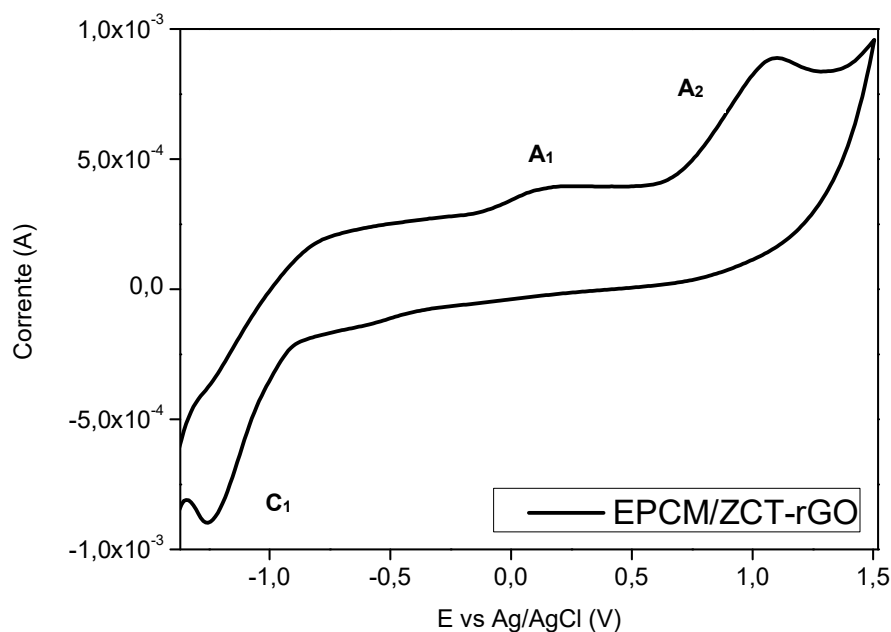
Portanto, após o crescimento *in situ* de ZnCdTe, é possível verificar que as folhas de grafeno foram revestidas por uma grande quantidade de nanocristais, os quais foram adsorvidos com eficiência, uma vez que os mesmos não foram observados em suspensão (Figura 15b, c). O aspecto altamente cristalino, revelado na Figura 15d, é evidenciado pela presença das redes de difração. A observação das mesmas permite localizar cada nanocristal individual e observar sua morfologia esferoidal.

## 4.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo quimicamente modificado com ZCT-rGO

As técnicas eletroquímicas, principalmente os métodos voltamétricos, contribuem para o monitoramento da qualidade do material através da exploração da superfície, sendo uma poderosa ferramenta de caracterização [9]. Nesse contexto, o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com o nanocompósito, EPCM/ZCT-rGO, foi estudado com o objetivo de obter informações sobre a superfície do eletrodo com área geométrica de 0,12 cm<sup>2</sup>.

Portanto, o comportamento do eletrodo EPCM/ZCT-rGO foi investigado em tampão borato (pH 9,0), utilizando a técnica de voltametria cíclica. A Figura 16 mostra o voltamograma cíclico com picos característicos relacionados a oxidação e a redução dos *quantum dots*, como demonstrado na literatura para sistemas semelhantes. Podemos observar um pico de oxidação de menor intensidade, identificado como A<sub>1</sub> (E= + 0,23 V), que pode estar relacionado a oxidação dos defeitos de superfície, enquanto que no pico anódico mais intenso, A<sub>2</sub> (E= + 1,10 V), verifica-se a oxidação das espécies de telúrio dos nanocristais. O potencial catódico, C<sub>1</sub> (E= - 1,25 V), sugere a redução do ZnCdTe que resulta na espécie ânion radical (ZnCdTe<sup>-•</sup>) estável [7, 9, 92]. Os resultados da caracterização eletroquímica foram concordantes com os dados obtidos pelo estudo realizado por Matos e colaboradores [7], que avaliaram o comportamento eletroquímico dos NCs de ZnCdTe em solução borato de pH 9,0 utilizando um eletrodo de carbono vítreo.

**Figura 16:** Voltamograma cíclico do ZCT-rGO em tampão borato de pH 9,0 com velocidade de varredura a 50 mV s<sup>-1</sup>.



Em semicondutores nanocristalinos, como resultado dos níveis discretos de energia, os elétrons são removidos da banda de valência (HOMO) e injetados na banda de condução (LUMO). Dessa forma, a voltametria cíclica é uma técnica eficaz para estimar os valores das energias envolvidas nesse processo, bem como do *band gap* das espécies eletroativas. Portanto, os resultados obtidos no voltamograma nos permitem correlacionar os valores de A<sub>2</sub> e C<sub>1</sub> (Equação 2) para estimar o *band gap* eletroquímico,  $\Delta E_{el}$ . Como o pico de oxidação A<sub>1</sub> é relacionado a defeito de superfície, não sendo consequência do confinamento quântico, ele não pode ser considerado para esse objetivo [7, 93, 94].

$$\Delta E_{el} = E_{oxi} - E_{red} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$\Delta E_{el}$  = energia do *band gap* eletroquímico.

$E_{oxi}$  = potencial de oxidação

$E_{red}$  = potencial de redução

Substituindo os valores de  $A_2$  e  $C_1$  pelos potenciais de oxidação e redução, respectivamente, teremos o relação para o *band gap* eletroquímico expresso pela Equação 3.

$$\Delta E_{el} = A_2 - C_1 \quad (\text{Equação 3})$$

O  $\Delta E_{el}$  associado com resultados obtidos por medidas espectroscópicas, podem ser relacionados pela Equação 4 para calcular a energia de interação do par elétrons-buraco.

$$\Delta E_{opt} = \Delta E_{el} - J_{e,h} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que  $J_{e,h}$  é a energia de interação total do par elétron-buraco.

Entretanto, o uso de uma relação mais simplificada pode ser empregada para obter o valor do *band gap* óptico através do valor de comprimento de onda máximo referente ao espectro de emissão na Equação 5 [23].

$$\Delta E_{opt} = hc / \lambda \quad (\text{Equação 5})$$

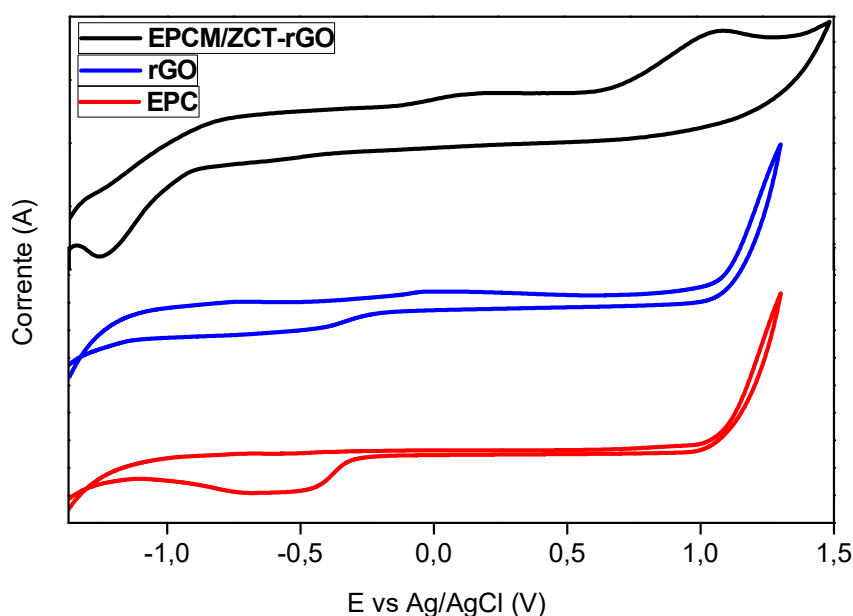
Onde:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ;  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  e o comprimento de onda  $\lambda$  (m).

Para as energias de *band gap* eletroquímico e óptico, os valores obtidos foram iguais a 2,33 V e 2,32 eV respectivamente. Como o *band gap* óptico está associado com a energia envolvida no processo de emissão e absorção dos elétrons das bandas de valência para a de condução e os potenciais eletroquímicos com o intervalo entre os orbitais HOMO e LUMO, esses resultados

devem ser concordantes, sugerindo que ambos os métodos estimam de maneira eficaz a energia do *band gap* [7, 95].

Como caráter investigativo, os eletrodos de pasta de carbono (EPC) e pasta de carbono modificado com rGO (EPCM/rGO) foram avaliados nas mesmas condições de análise do EPCM/ZCT-rGO, como pode ser observado na Figura 17.

**Figura 17:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos em tampão borato de pH 9,0 com velocidade de varredura a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



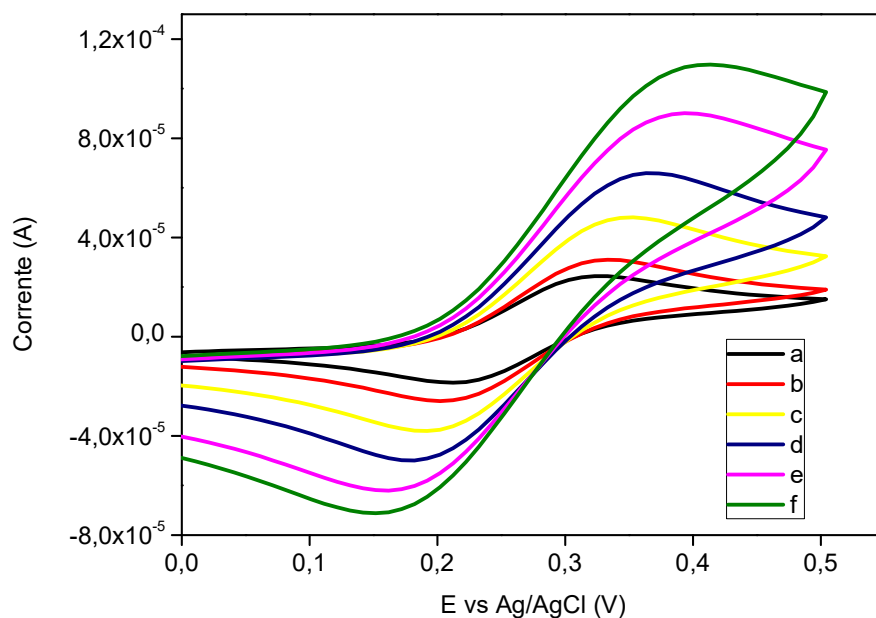
Os voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos EPC e EPCM/rGO apresentam comportamentos bastante distintos quando comparado com o EPCM/ZCT-rGO. Esses dados reforçam que os picos de oxidação e redução observados no eletrodo modificado apenas com o nanocompósito são correspondentes aos metais que originam o ZnCdTe, evidenciando uma incorporação eficiente do nanocristal na pasta de carbono [7, 13, 96].



#### 4.2.1. Determinação da área efetiva do eletrodo

Nas análises eletroquímicas utilizando técnicas de voltametria, o sinal gerado é consequência dos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo e a solução que contém o analito. Portanto, para avaliar a superfície eletroativa do EPCM/ZCT-rGO foram obtidos voltamogramas cíclicos variando apenas as velocidades de varredura (10 a 300  $\text{mV s}^{-1}$ ). As curvas voltamétricas ilustradas na Figura 18, mostram que o aumento da velocidade de varredura desloca o pico de oxidação para regiões mais positivas, enquanto os de redução para potenciais negativos, aumentando a separação entre os picos anódicos e catódicos.

**Figura 18:** Voltamogramas cíclicos da solução  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ( $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl utilizando o EPCM/ZCT-rGO, com diferentes velocidades de varredura: a) 10; b) 20; c) 50; d) 100; e) 200; f) 300  $\text{mV s}^{-1}$ .



Esse comportamento sugere que a reação da espécie eletroativa com eletrodo modificado a base do nanocompósito é um processo redox quasi-reversível [97, 98]. Para confirmar essa observação, os valores de  $\Delta E_p$  e  $I_{pa}/I_{pc}$  foram analisados de acordo com os parâmetros estabelecidos para a verificação do grau de reversibilidade do sistema, como ilustrados na Tabela 3 [99].

**Tabela 3:** Parâmetros de reversibilidade de sistemas eletroquímicos.

Processos Reversíveis	Processos Irreversíveis	Processos Quasi-Reversíveis
$\Delta E_p = 59 \text{ mV/n}$	Ausência do pico reverso	$\Delta E_p > 59 \text{ mV / n}$
$I_{pa}/I_{pc} = 1$	$I_{pc} \propto \nu^{1/2}$	$\Delta E_p$ aumenta com $\nu$
$I_p \propto \nu^{1/2}$	$E_p$ depende de $\nu$	$I_p$ aumenta com $\nu^{1/2}$
$E_p$ independente de $\nu$	$ E_p - E_{p/2}  = (48 / n\alpha) \text{ V}$	$I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ ou $I_{pa}/I_{pc} = 1$ , se $\alpha = 0,5$

$E_p$ = potencial;  $\Delta E_p$ = Diferença de potencial anódico e catódico;  $I_p$  = corrente de pico;  $I_{pa}$  = corrente de pico anódica ;  $I_{pc}$  = corrente de pico catódica;  $\nu$ = velocidade de varredura;  $n$  = número de elétrons envolvidos;  $\alpha$  = coeficiente de transferência.

Os valores obtidos para os parâmetros investigados estão ilustrados na Tabela 4 e confirmam que a reação redox do sistema utilizando o EPCM/ZCT-rGO é um processo quasi-reversível.

**Tabela 4:** Valores obtidos para o  $\Delta E_p$  e  $I_{pa}/I_{pc}$ .

Velocidade (mV s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_p$ (mV/n)	$I_{pa}/I_{pc}$
5	111	1,31
10	131	1,19
50	161	1,27

<b>100</b>	181	1,35
<b>200</b>	232	1,45
<b>300</b>	262	1,55

---

Para uma reação eletroquímica quasi-reversível, a determinação da área efetiva do EPCM/ZCT-rGO pode ser calculada satisfatoriamente aplicando a equação de Randles-Sevcik (Equação 6), no qual para a reação do par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$  existe apenas um elétron envolvido com coeficiente de difusão equivalente a  $7,60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [98, 101, 102].

$$I_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

$I_{pa}$  = corrente de pico anódico (A)

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação

$A$  = área efetiva do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

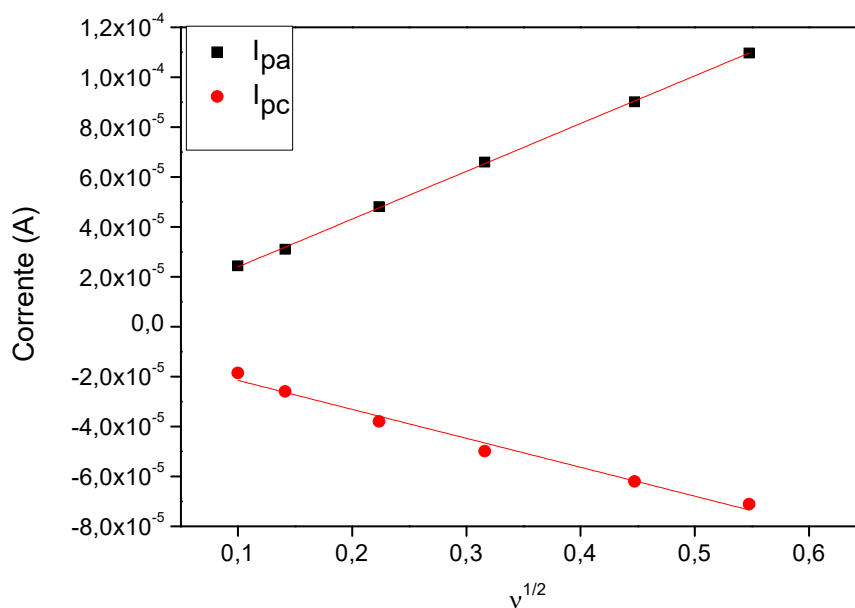
$C$  = concentração da espécie eletroativa ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$\nu$  = velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

O valor médio obtido para área efetiva foi de  $0,30 \text{ cm}^2$ , correspondente a mais que o dobro da área geométrica do eletrodo, igual a  $0,12 \text{ cm}^2$ . Este aumento promove uma maior interação do eletrodo com o analito, que intensifica o sinal da corrente e proporciona uma melhor detecção eletroquímica [71, 98].

Como consequência do efeito da variação da velocidade de varredura, na Figura 19 podemos observar que as relações entre as corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) são proporcionais à raiz quadrada da velocidades ( $\nu^{1/2}$ ), sendo característica de um sistema quasi-reversível, como apresentado na Tabela 3, e apresenta um comportamento típico de processos eletroquímicos controlados por difusão [101, 102].

**Figura 19:** Relação entre as correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ).

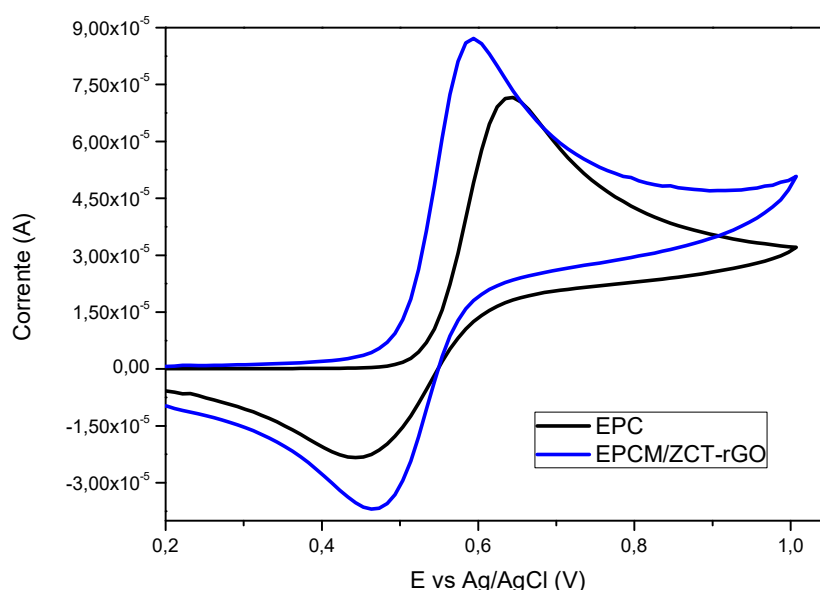


As equações da reta e os coeficientes de correlação linear para os potenciais anódicos e catódicos são,  $I_{pa} = 4,88 \cdot 10^{-6} + 1,91 \cdot 10^{-4} \times (R^2 = 0,999)$  e  $I_{pc} = -9,91 \cdot 10^{-6} - 1,16 \cdot 10^{-4} \times (R^2 = 0,982)$ , respectivamente

#### 4.2.2. Estudo da taxa de transferência eletrônica

A voltametria cíclica também foi empregada para analisar o comportamento eletroquímico do eletrodo EPCM/ZCT-rGO utilizando um sistema eletroativo bem discutido na literatura, a dopamina, com o objetivo de um estudo comparativo das propriedades de transferência eletrônica com o eletrodo de pasta de carbono. A Figura 20 ilustra a reversibilidade do processo de transferência de elétrons para os eletrodos em estudo.

**Figura 20:** Voltamogramas cíclicos em solução de dopamina ( $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ , empregando o EPC e o EPCM/ZCT-rGO, com velocidade de varredura a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Os voltamogramas cíclicos obtidos nos revelaram que o processo de reversibilidade da dopamina é melhorado quando o eletrodo EPCM/ZCT-rGO é empregado, sendo possível verificar uma menor separação dos potenciais de oxidação ( $E_{pa}$ ) e redução ( $E_{pc}$ ) bem como, uma maior intensidade de corrente [8, 100, 101, 103]. A variação dos potenciais ( $\Delta E_p$ ) calculada para o EPC foi igual a 200 mV, enquanto para o EPCM/ZCT-rGO, diminuiu para 120 mV. Tal observação sugere que a velocidade da reação redox da dopamina foi favorecida com o uso do eletrodo modificado, evidenciando que o compósito aumenta a taxa de transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e a dopamina devido a sinergia dos nanocristais de ZnCdTe e óxido de grafeno reduzido [13, 104].

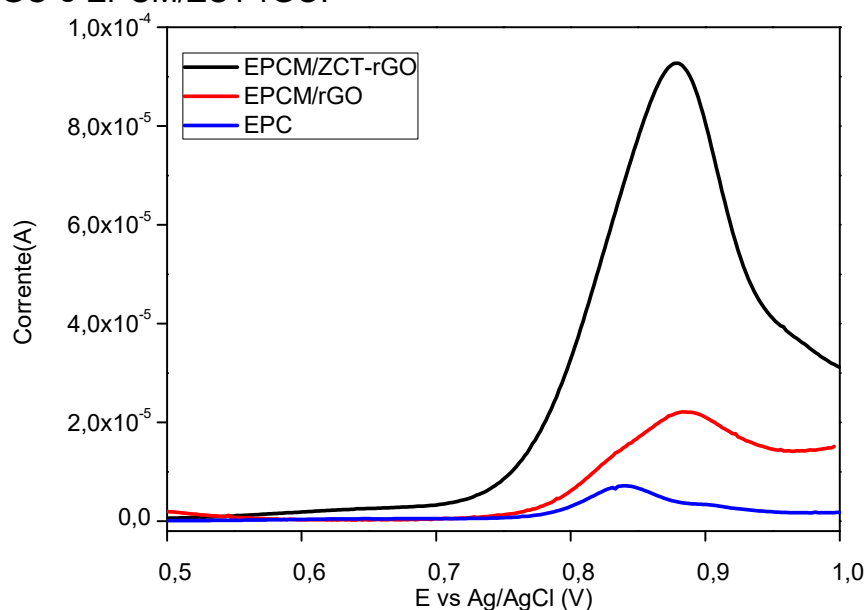
### 4.3. Aplicações dos nanocristais semicondutores de ZnCdTe em matriz de grafeno

O presente trabalho propõe a aplicação dos nanocristais semicondutores *in situ* no rGO como modificante de eletrodos, atuando como sensor eletroquímico na detecção do carbendazim e, como catalisador da reação de degradação do corante azul de metileno.

#### 4.3.1. Detecção eletroquímica do pesticida Carbendazim

Para esse trabalho, inicialmente foi realizado um estudo comparativo dos eletrodos de pasta de carbono (EPC), pasta de carbono modificado com o óxido de grafeno reduzido (EPCM/rGO) e com o nanocompósito ZCT-rGO (EPCM/ZCT-rGO), para avaliar o desempenho eletroquímico na determinação do carbendazim (CBZ) empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Os resultados mostrados na Figura 21 revelam que os eletrodos de pasta de carbono e modificados, foram capazes de determinar o CBZ.

**Figura 21:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5,0 a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  empregando o EPC, EPCM/rGO e EPCM/ZCT-rGO.



Nesse contexto, podemos observar que o eletrodo sem modificação apresentou um pico de oxidação com menor intensidade de corrente, a qual foi intensificada com o uso do EPCM/rGO, porém, com diminuição da resolução devido ao alargamento do sinal analítico. Contudo, o pico de oxidação para o EPCM/ZCT-rGO foi 12,6 vezes maior que o EPC e 4 vezes mais intenso que o EPCM/rGO, com um pico anódico bem definido.

O aumento da sensibilidade na detecção do CBZ utilizando o eletrodo modificado com o ZCT-rGO pode ser atribuída ao efeito sinérgico dos nanocristais e óxido de grafeno reduzido. A distribuição dos NCs de ZnCdTe na folha do rGO promove um aumento da área efetiva do eletrodo, aumentando a quantidade de CBZ na superfície do eletrodo modificado. Esse processo e a condutividade do material híbrido aumentam a velocidade de transferência de elétrons entre o EPCM/ZCT-rGO e o analito facilitando a oxidação do pesticida [15, 69, 70].

#### **4.3.2. Otimização dos parâmetros analíticos para detecção do carbendazim**

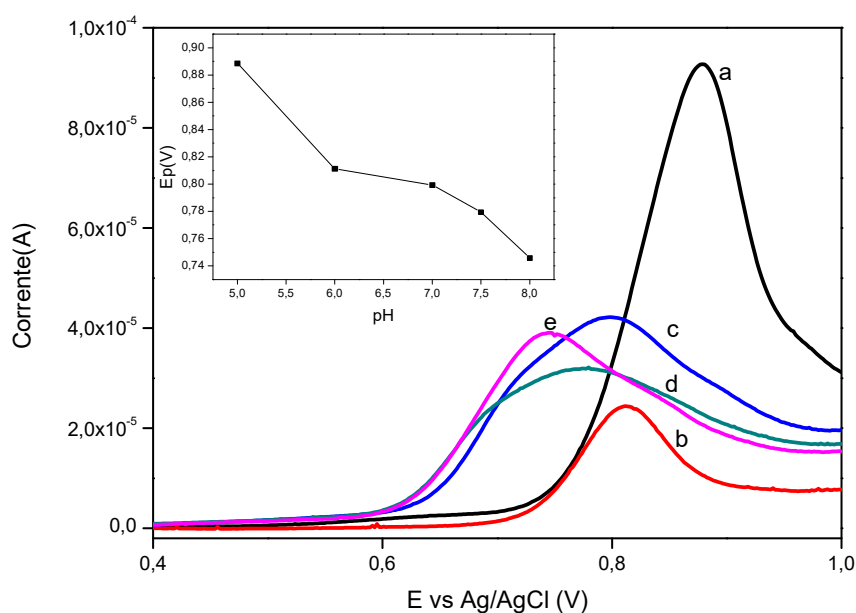
A determinação das melhores condições analíticas é fundamental para uma detecção mais eficiente do CBZ. Dessa forma, parâmetros como a influência do eletrólito e pH, teor de modificante, velocidade de varredura e tempo de acumulação foram investigados.

#### **4.3.3. Estudo da influência do eletrólito e pH**

O efeito do pH na corrente de pico anódico do CBZ foi avaliado em tampão Briton Robinson (tampão B-R), uma mistura dos ácidos ortofosfórico, acético e bórico, abrangendo desde meios ácidos a básicos. Na Figura 22 é possível verificar um pico de oxidação bem definido e intenso em condição ligeiramente ácida (pH 5,0). Esse comportamento pode ser explicado devido ao carbendazim ser uma molécula orgânica cujo o valor de pKa é 4,2 e, portanto o pH do meio

altera a carga do CBZ. Nas condições ácidas, essa molécula é desprotonada, favorecendo o processo de oxidação. Além disso, um decréscimo do sinal analítico foi observado em pH 6,0, tal fenômeno pode ser atribuído ao início do efeito da degradação alcalina gerando produtos eletroativos que comprometem a resposta eletroanalítica. Os outros pHs estudados (7,0; 7,5; 8,0) evidenciaram o processo de degradação alcalina devido ao alargamento e uma maior corrente de pico anódico provocado pela sobreposição dos picos de oxidação do CBZ com os das espécies eletroativas formadas [16, 71,102].

**Figura 22:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5 a 20  $\text{mV s}^{-1}$ , empregando o EPCM/ZCT-rGO com diferentes pHs: (a) 5,0 (b) 6,0 (c) 7,0 (d) 7,5 (e) 8,0. Gráfico inserido expressa o potencial em função do pH.

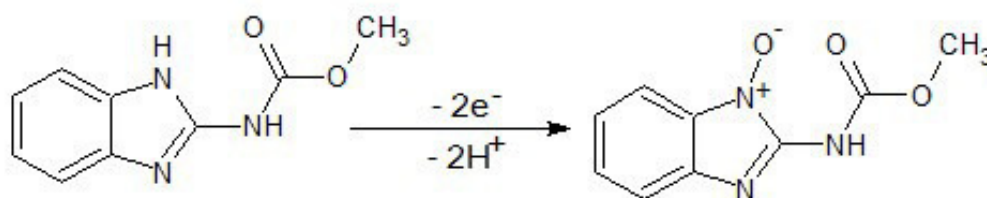


No gráfico inserido, é possível verificar que com o aumento do pH, há uma diminuição do potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) somados a um decréscimo da intensidade da corrente de pico anódica, indicando que em termos de potencial o meio alcalino favorece a reação de oxidação, porém, os voltamogramas revelaram que a corrente de pico anódica foi máxima em meio ligeiramente ácido com picos bem definidos. Esse comportamento do potencial de pico sugere a existência de



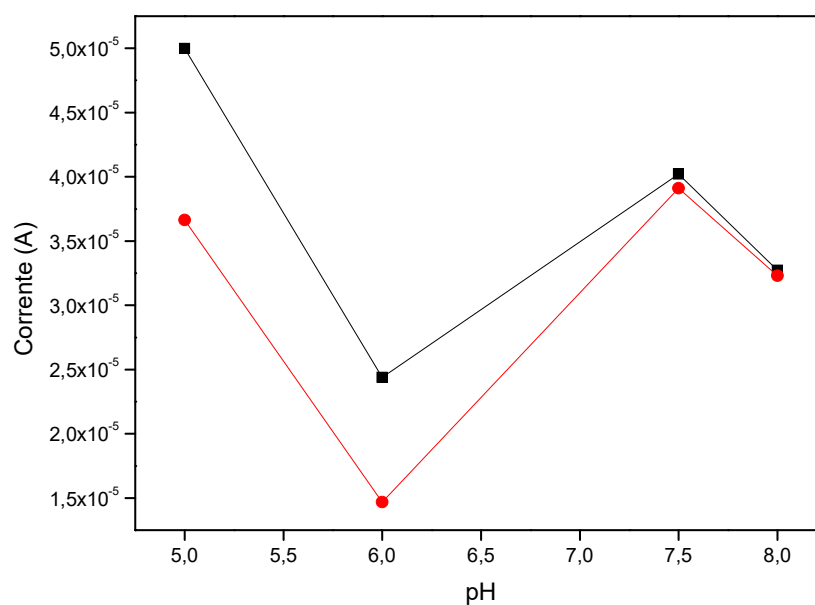
prótons no mecanismo de oxidação do analito, como mostrado na Figura 23 [15, 69, 70].

**Figura 23:** Processo de oxidação do CBZ.



Para avaliar o efeito do eletrólito suporte na corrente de pico anódica, o tampão B-R foi comparado aos tampões acetato e fosfato. A Figura 24 ilustra que os eletrólitos analisados não influenciam significamente na corrente de oxidação em pHs levemente alcalinos.

**Figura 24:** Variação da corrente de pico anódica em função do meio: (■) tampão B-R; (●) tampão acetato pH 5,0; tampão fosfato pH 6,0; 7,5; 8,0.

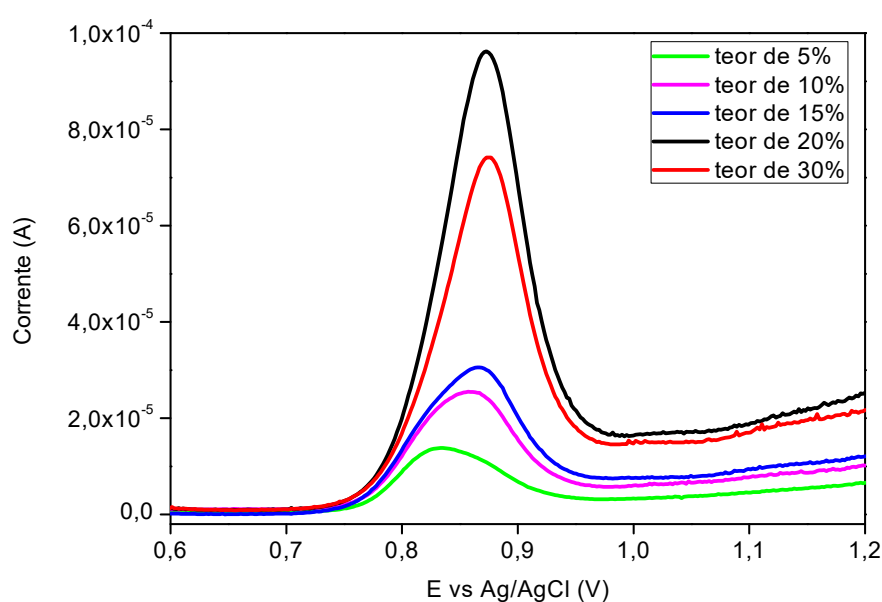


Porém, a análise realizada sob condições ácidas demonstrou uma forte influência na corrente de pico anódica, com a maior intensidade do sinal eletroquímico empregando o tampão B-R. Portanto, o tampão B-R em pH 5,0 foi a condição mais favorável para a detecção do analito sendo selecionada para estudos posteriores.

#### 4.3.4. Estudo da influência do teor de modificante

Sabe-se que o material modificante é capaz de alterar a superfície do eletrodo provocando uma melhoria em seu desempenho. Dessa forma, a relação entre as correntes máximas do pico de oxidação do CBZ com a quantidade de ZCT-rGO, incorporados na pasta de carbono, foram estudadas mantendo-se a proporção fixa de 7:3 (m/m) de sólido e óleo mineral e variando-se o teor de modificante. A Figura 25 apresenta os resultados da modificação do eletrodo com 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 30,0 %, respectivamente, em solução contendo CBZ.

**Figura 25:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em tampão B-R de pH 5,0 a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando o EPCM/ZCT-rGO com diferentes teores do modificante.

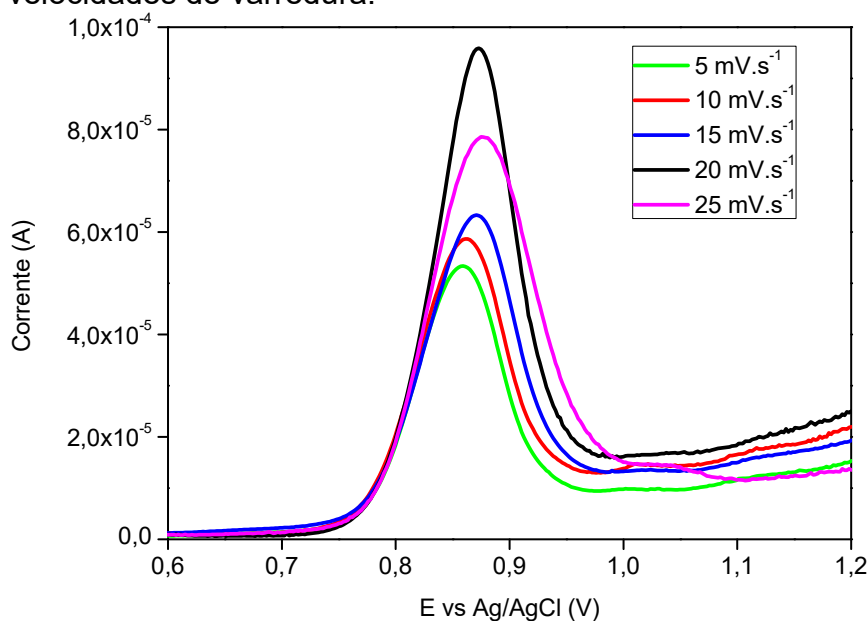


Podemos observar que a intensidade do pico de oxidação do analito foi crescente para os eletrodos com até 20,0% do teor de modificante. Com uma quantidade de 30,0% do nanocompósito incorporados a pasta de carbono, foi observado um decréscimo na corrente de pico anódico, devido à saturação na superfície, que diminui a condutividade elétrica do eletrodo [15]. Sendo assim, o eletrodo contendo 20,0% de modificante foi selecionado para dar continuidade ao estudo.

#### 4.3.5. Estudo da influência da velocidade de varredura

Dando continuidade ao estudo, a influência da velocidade de varredura foi investigada. Na voltametria de pulso diferencial, VPD, a corrente é medida duas vezes, antes e após a aplicação do pulso e portanto o voltamograma gerado é resultado da subtração dessas correntes versus o potencial. Dessa forma, a velocidade de varredura é um parâmetro importante a ser estabelecido, uma vez que influencia no sinal gerado [97]. Na Figura 26, são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial em uma solução de concentração  $5,00 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do analito para as diferentes velocidades 5, 10, 15, 20 e 25 mV s<sup>-1</sup>.

**Figura 26:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ ( $5,00 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em tampão B-R de pH 5,0, utilizando o EPCM/ZCT-rGO<sub>20%</sub> em diferentes velocidades de varredura.

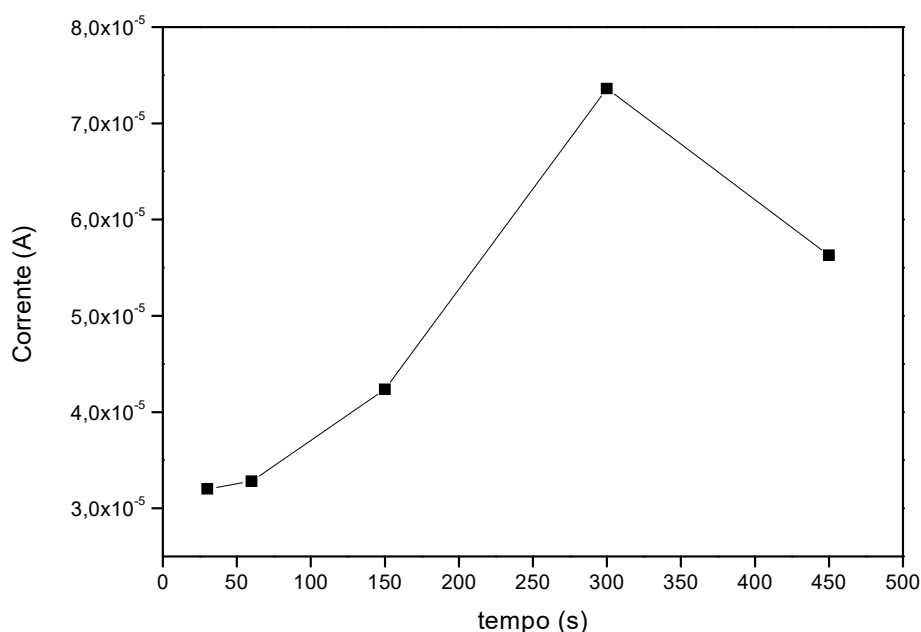


Os resultados observados revelam sinais eletroanalíticos menos intensos e ligeiramente mais alargados quando foram aplicadas velocidades de varredura entre  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a  $15 \text{ mV s}^{-1}$ . O pico de oxidação do carbendazim se mostrou mais definido e com uma maior intensidade utilizando a velocidade igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Em  $25 \text{ mV s}^{-1}$  foi observado uma diminuição na definição, bem como na resposta eletroquímica. Portanto,  $20 \text{ mV s}^{-1}$  foi a velocidade mais adequada para ser aplicada ao pulso, sendo selecionada para dar continuidade ao estudo.

#### 4.3.6. Estudo da influência do tempo de acumulação

A detecção do carbendazim utilizando o EPCM/ZCT-rGO pode ter uma melhora significativa otimizando o tempo de acumulação ou seja, o tempo de contato entre o eletrodo e analito antes da análise. Portanto, um estudo do efeito dessa variável na resposta eletroquímica do EPCM/ZCT-rGO foi realizado em função do tempo (30 a 450 s). A Figura 27 ilustra o aumento nas correntes dos picos de oxidação na faixa de 30 a 300 s.

**Figura 27:** Variação da corrente do pico anódico em função do tempo de acumulação.

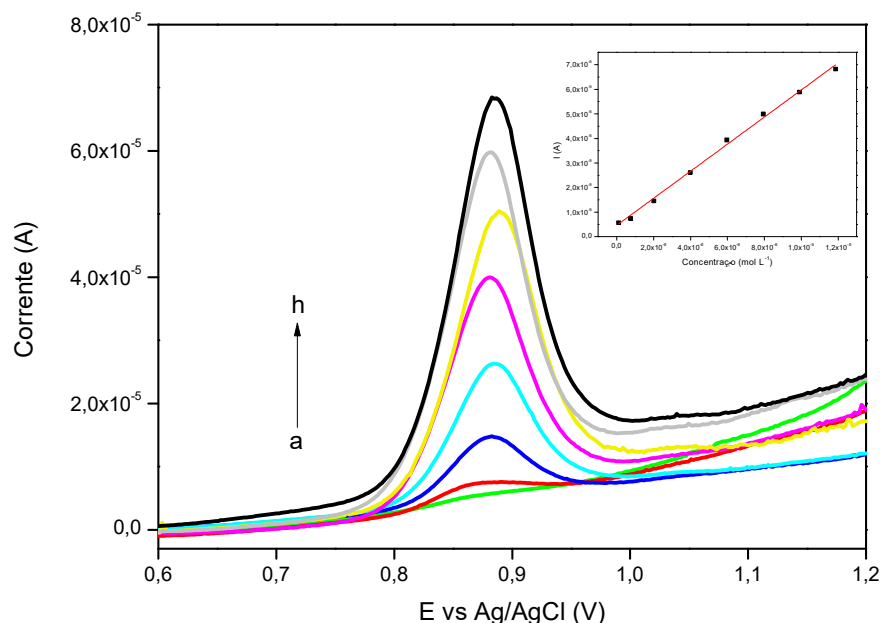


O comportamento crescente da corrente de pico anódica até o tempo de 300 s pode ser atribuído ao acréscimo da quantidade do CBZ na superfície do eletrodo modificado, tal fato sugere que o contato do eletrodo com a solução em agitação, melhora da detecção. Após um período de 300 s, um decréscimo na intensidade do sinal foi observado, indicando a saturação da superfície do eletrodo [68, 69, 72, 100]. Portanto, o tempo de 300 s foi escolhido para o prosseguimento do trabalho.

#### **4.3.7. Curva de Calibração**

Utilizando os parâmetros experimentais previamente otimizados, uma curva analítica foi construída com a adição de diferentes concentrações do carbendazim. Os voltamogramas ilustrados na Figura 28, revelam um comportamento linear e proporcional a concentração do analito na faixa de  $9,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O gráfico inserido foi construído utilizando os valores da corrente no potencial de +0,89 V e expressa a linearidade através da equação:  $I_{pa}(A) = 4,62 \cdot 10^{-6} + 5,51 [\text{CBZ}] (\text{mol L}^{-1})$  com coeficiente de correlação igual a 0,997.

**Figura 28:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico da solução de CBZ em diferentes concentrações empregando o EPCM/ZCT-rGO<sub>20%</sub> em tampão B-R de pH 5,0 a 20 mV s<sup>-1</sup> (a – h): 9,98.10<sup>-8</sup>; 7,38.10<sup>-7</sup>; 2,00.10<sup>-6</sup>; 3,98.10<sup>-6</sup>; 5,96.10<sup>-6</sup>; 7,94.10<sup>-6</sup>; 9,90.10<sup>-6</sup>; 1,20. 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Gráfico inserido expressa a linearidade da concentração em função da corrente de pico anódica.



Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados empregando as relações  $(3,3 \times DP)/\alpha$  e  $(10 \times DP)/\alpha$ , respectivamente, em que DP corresponde ao desvio padrão e  $\alpha$  a inclinação da reta. Os valores obtidos para esses limites foram: 9,20.10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> (17,51 ppb) e 2,80.10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> (52,96 ppb), respectivamente. De acordo com o relatório publicado pelo programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) de responsabilidade da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) em 2016, o limite máximo de resíduos permitido para o CBZ é de 5,00 ppm em amostras de suco de laranja, ou seja 2,60.10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Portanto, o eletrodo proposto nesse trabalho apresenta características promissoras para análise de traços em amostras reais de suco de laranja e outras frutas cítricas.

#### 4.3.8. Estudo de interferentes e repetibilidade

A análise de interferentes foi realizada com o objetivo de obter informações a respeito da seletividade do EPCM/ZCT-rGO, na presença de potenciais espécies que podem interferir na detecção do pico de oxidação do CBZ. Em amostras de sucos de laranjas, os possíveis interferentes mais comuns são o ácido ascórbico (AA) e cítrico (AC), por serem seus principais componentes com atividade redox [67].

O estudo foi realizado fixando a concentração do carbendazim em  $5,00 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> frente a concentrações dos interferentes nas proporções 0,1:1, 1:1, 10:1 interferente:analito. Na Tabela 5 observa-se a influência dos interferentes na corrente de pico anódico do analito na presença do AA e AC. Podemos concluir, que a presença dessas espécies interferem de maneira positiva, uma vez que a intensidade da corrente é ligeiramente aumentada, exceto na presença de  $5,00 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> do AC que houve um pequeno decréscimo na intensidade do sinal, porém, não comprometendo a sua detecção.

**Tabela 5:** Influência do AA e AC na corrente de pico do CBZ.

Analito	C (mol L <sup>-1</sup> )	I (A)	Interferentes	C (mol L <sup>-1</sup> )	I (A)
Carbendazim	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	Ácido Ascórbico (AA)	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-5}$
				$5,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$
				$5,00 \cdot 10^{-4}$	$8,20 \cdot 10^{-5}$
		$7,20 \cdot 10^{-5}$	Ácido Cítrico (AC)	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$6,90 \cdot 10^{-5}$
				$5,00 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-5}$
				$5,00 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-5}$

A repetibilidade do método foi avaliada em três diferentes níveis de concentração com a preparação de três réplicas, totalizando nove amostras e obedecendo o intervalo linear, conforme a Tabela 6, e seguindo os critérios estabelecidos pela ANVISA [105].

**Tabela 6:** Estudo de repetibilidade e precisão do método nas condições otimizadas.

Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão Relativo
<b>5,96.10<sup>-6</sup></b>	3,68%
<b>7,94.10<sup>-6</sup></b>	7,64%
<b>9,90.10<sup>-6</sup></b>	8,74%

Os resultados dos desvios padrões relativos calculados foram satisfatórios uma vez que apresentaram variações pouco significativas entre as três soluções distintas de mesma concentração e portanto, sugerem que o eletrodo preparado apresenta repetibilidade satisfatória indicando uma boa precisão do método proposto.

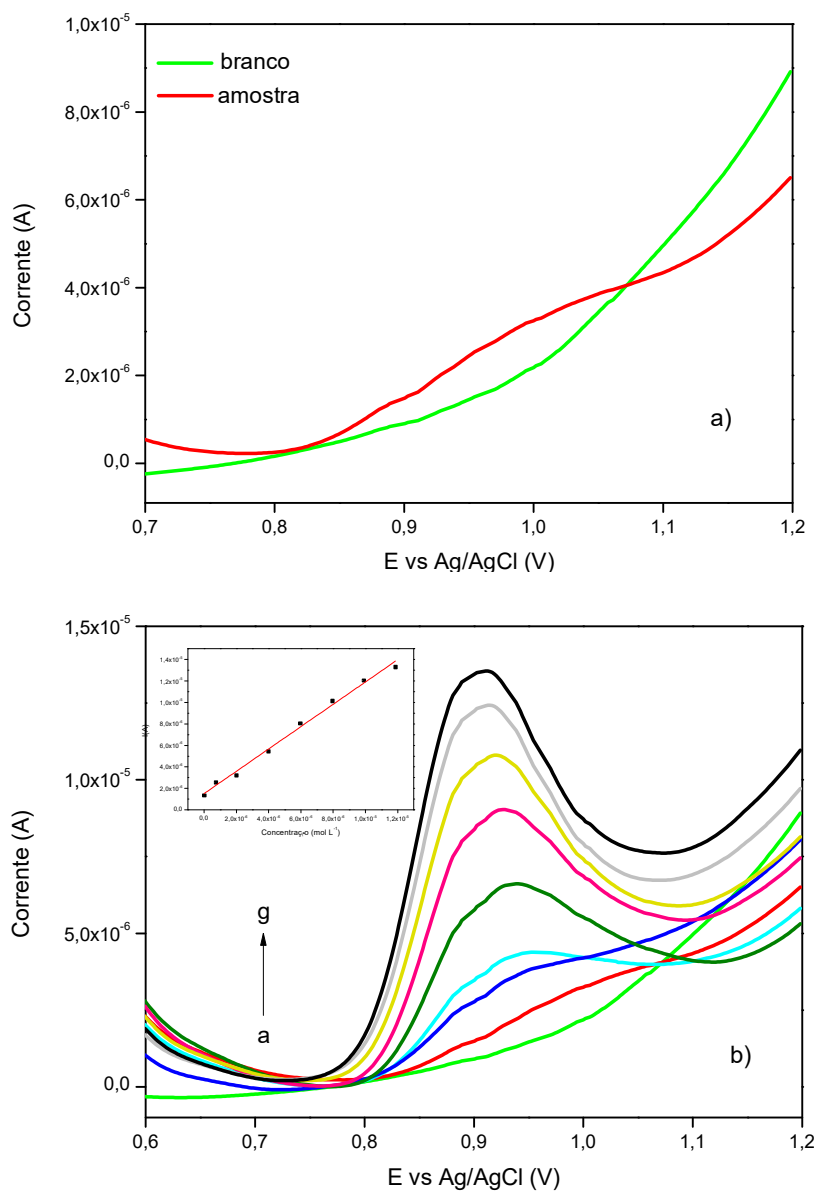
#### 4.3.9. Análise em Amostra Real

Para avaliar o método proposto, o EPCM/ZCT-rGO foi empregado na determinação do CBZ em amostras reais de suco de laranja. Os experimentos foram realizados pela adição de uma alíquota da amostra (5,0% v/v) no eletrólito suporte e na presença de 10,0% de MeOH, afim de minimizar os efeitos da matriz, ou seja a influência de outros componentes da laranja na resposta eletroanalítica. Na Figura 29a, é possível observar um pico de oxidação na presença do suco de



laranja. Para a determinação do carbendazim na amostra, adições sucessivas da solução padrão foram realizadas, construindo-se uma curva de adição padrão.

**Figura 29:** Voltamogramas de pulso diferencial anódico empregando o EPCM/ZCT-rGO<sub>20%</sub> em tampão B-R de pH 5,0 com 10,0% de metanol, a 20 mV s<sup>-1</sup>: a) na ausência do suco de laranja (branco) e na presença de 5,0%. b) Adição e detecção de diferentes concentrações (a – g): 7,38.10<sup>-7</sup>; 2,00.10<sup>-6</sup>; 3,98. 10<sup>-6</sup>; 5,96.10<sup>-6</sup>; 7,94.10<sup>-6</sup>; 9,90.10<sup>-6</sup>; 1,20. 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>). Gráfico inserido expressa a linearidade da concentração em função da corrente de pico anódica.



Os voltamogramas mostrados na Figura 29b revelam um aumento na corrente de pico anódica proporcional a adição de  $7,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do analito, de acordo com a seguinte equação linear:  $I_{pa}(A) = 1,51 \cdot 10^{-6} + 1,04 [\text{CBZ}] (\text{mol L}^{-1})$ ,  $R^2 = 0,993$ .

Portanto, foi possível determinar a quantidade de carbendazim presente na amostra e seu valor correspondeu a  $1,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  na cela eletroquímica e  $2,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (5,56 ppm) no suco de laranja, evidenciando uma possível contaminação do fruto. Posteriormente, as recuperações das quantidades de carbendazim adicionadas a amostra foram calculadas. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 7 e indicam que a concentração do analito calculada teoricamente foram concordantes com os dados obtidos experimentalmente, apresentando recuperações satisfatórias que variaram entre 93,33 – 99,72%.

**Tabela 7:** Resultados obtidos da recuperação através da adição do CBZ em amostras de suco de laranja.

<b>[CBZ]<sub>cela</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[CBZ]<sub>add</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[CBZ]<sub>teórica</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[CBZ]<sub>experimental</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recuperaçãc</b> <b>(%)</b>
	$7,38 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	99,72
<b><math>1,45 \cdot 10^{-6}</math></b>	$5,96 \cdot 10^{-6}$	$7,42 \cdot 10^{-6}$	$7,27 \cdot 10^{-6}$	98,01
	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	93,33

As recuperações obtidas nesse trabalho foram comparáveis as reportadas em trabalhos similares da literatura. O estudo proposto por Razzino e colaboradores [67] reportaram uma recuperação na faixa de 94,6 a 104,0 %, enquanto Petroni e colaboradores [14] recuperaram entre 100,0 a 103,2 %. Já os dados obtidos por Ya e colaboradores [66] revelaram recuperações no intervalo de 98,6 a 103,2 %.

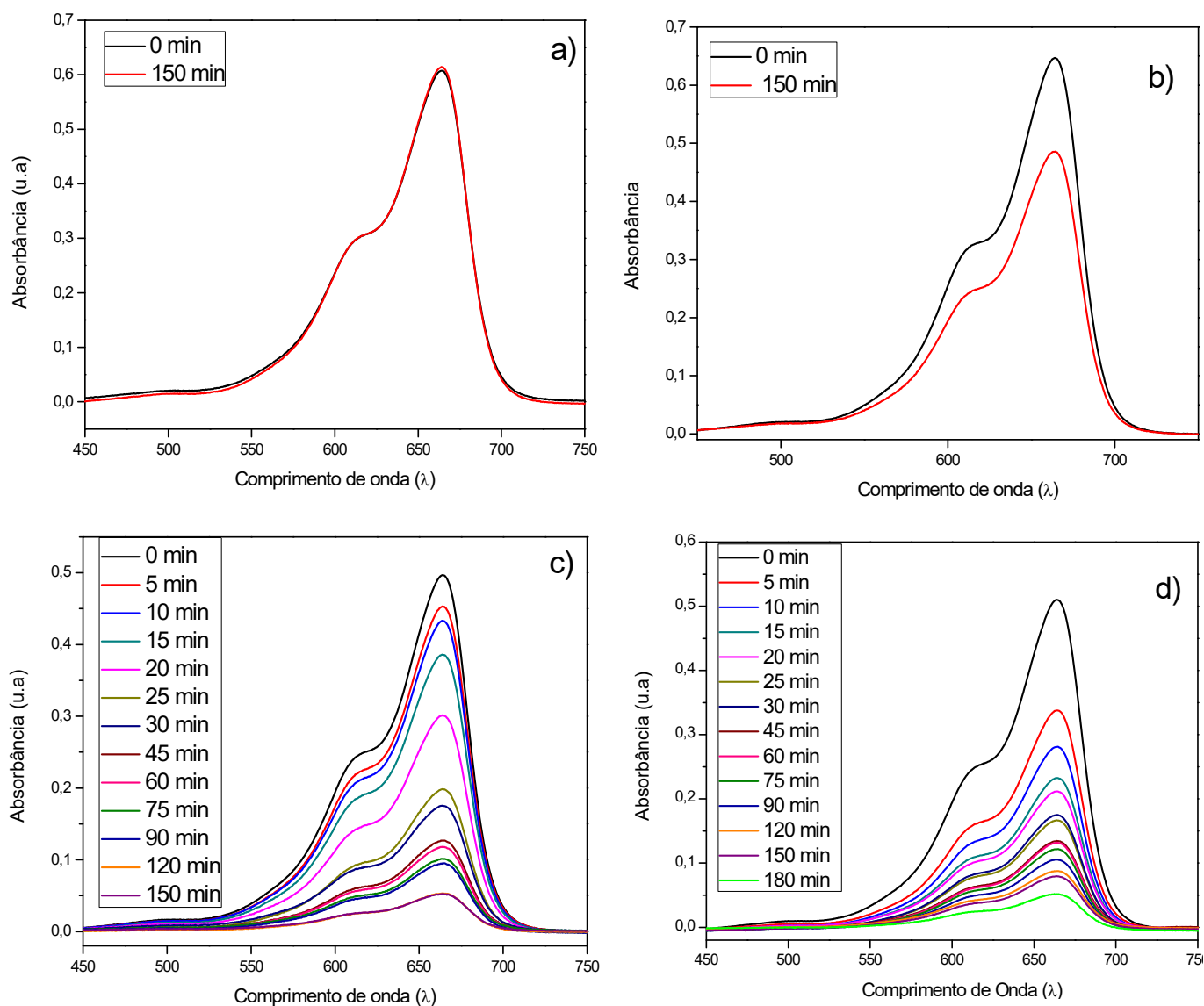
Portanto os resultados desse estudo indicam a viabilidade da aplicação do método proposto.

#### **4.3.10. Aplicação do nanocompósito na degradação por sonocatálise do azul de metileno**

Com a finalidade de avaliar a versatilidade do material sintetizado neste trabalho, o mesmo foi aplicado como catalisador no processo de degradação do corante azul de metileno, sendo monitorado por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Para o desenvolvimento desses experimentos, os nanomateriais foram incorporados a microesferas de alginato com o objetivo de serem recuperados e reutilizados. Antes de submeter as amostras a energia ultrassônica, as mesmas permaneceram em repouso por 30 minutos na ausência de luz para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção [18, 90]. As amostras foram monitoradas nos tempos de 0 a 150 ou 180 minutos e analisadas na região de 350 a 750 nm com absorção máxima em 664 nm.

Inicialmente, foram realizados testes utilizando apenas a irradiação ultrassônica e as microesferas do polímero para verificar o efeito catalítico no corante. A Figura 30a revela que ao fim do período de 150 minutos, não houve degradação do azul de metileno quando exposto a energia do ultrassom. Porém, a presença das microesferas de alginato revelou uma degradação de 25,0% ao final do tempo de exposição (Figura 30b), sendo pouco significativa quando comparada aos demais materiais incorporados nas microesferas.

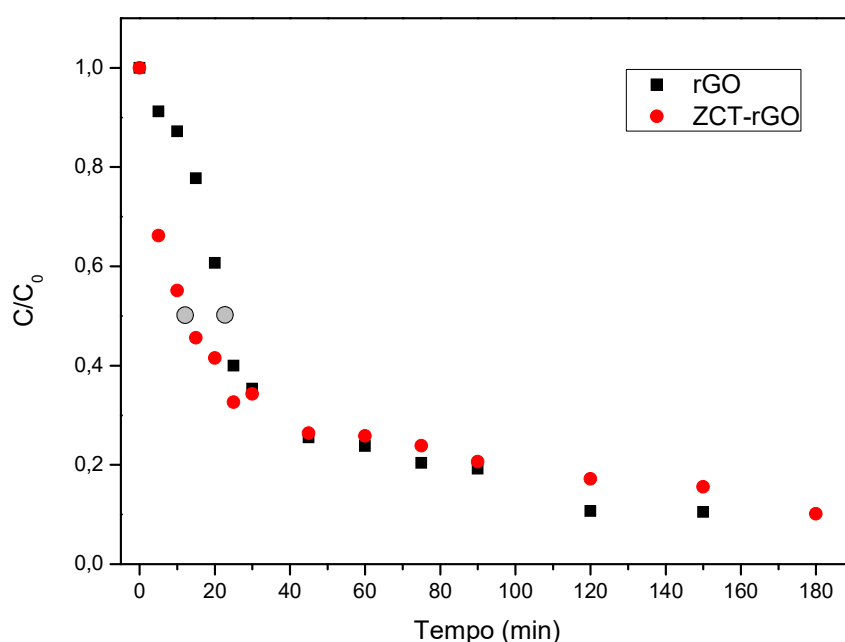
**Figura 30:** Espectros absorção UV-Vis do azul de metileno empregando como catalisador a) energia do ultrassom; b) microesferas de alginato; c) microesferas contendo rGO; d) microesferas contendo ZCT-rGO.



Ao fim do período de irradiação ultrassônica, foi possível observar a diminuição da absorbância do corante (664 nm) com o aumento do tempo de exposição a energia de ultrassom, sugerindo que as microesferas modificadas com o rGO e o nanocompósito, são eficientes no processo de degradação do azul de metileno (Figura 30c e d). Porém, a análise após os primeiros 5 minutos de irradiação revelou que 34,0% do azul de metileno foram degradados pelo ZCT-rGO, enquanto apenas 9,0% do corante foi catalisado na presença do rGO.

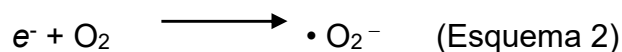
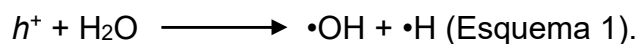
Outro aspecto avaliado foi o tempo de irradiação ultrassônica utilizado para atingir a metade da concentração inicial do azul de metileno, sendo necessário 12 minutos e 36 s na presença do nanocompósito como catalisador, enquanto foi preciso um tempo de 23 minutos com o rGO, como ilustrado na Figura 31.

**Figura 31:** Concentração do corante *versus* tempo de exposição a energia ultrassônica na presença dos catalisadores. (●) : Tempo necessário para atingir metade da concentração.



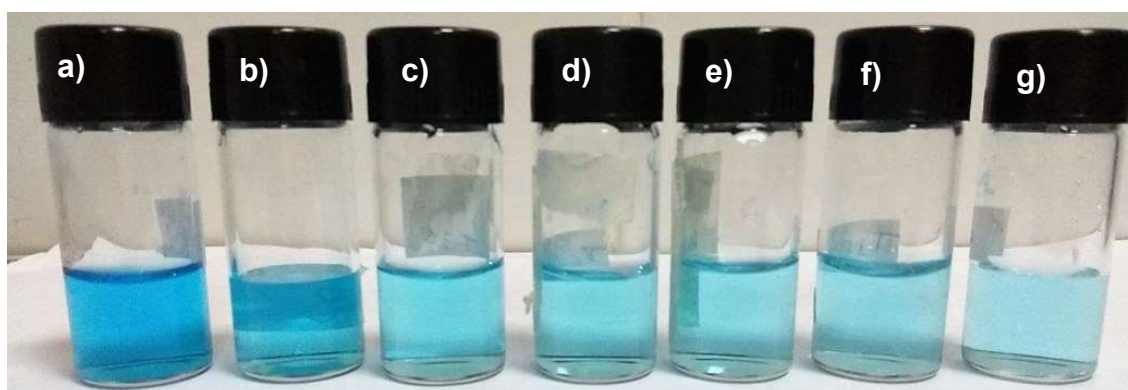
Esses dados indicam que o nanocompósito acelera o processo de degradação do corante, principalmente nos tempos iniciais da análise. Esse fato sugere que no sistema ZCT-rGO, a irradiação ultrassônica fornece energia suficiente para promover os elétrons da banda de valência para de condução dos nanocristais semicondutores, sendo ainda transferido para o grafeno. Esse transporte elétrico garante uma boa separação dos pares elétron-buraco [4, 47, 49]. Assim, em um momento inicial, os buracos, “de carga positiva”, formados aumentam rapidamente a dissociação das moléculas de água gerando radicais hidroxilas (Esquema 1) e simultaneamente, os elétrons reagem com o oxigênio molecular

para formar o radical superóxido. (Esquema 2). Esses radicais são agentes oxidantes degradam a maioria dos corantes, incluindo o azul de metileno [12, 18].



Nos outros tempos avaliados, o processo de degradação foi similar para ambos os materiais. Porém ao fim do processo, o rGO manteve sua eficiência de degradação constante para os tempos de 120 e 150 minutos, atingindo 89,0% da degradação do corante, enquanto para as microesferas de ZCT-rGO nesses tempos observados, geraram degradações de 83,0% e 84,0%, respectivamente. Contudo, a eficiência do catalisador ZCT-rGO foi mantida e um tempo adicional de 180 minutos foi realizado, atingindo 90% de degradação do azul de metileno como ilustrado na Figura 32.

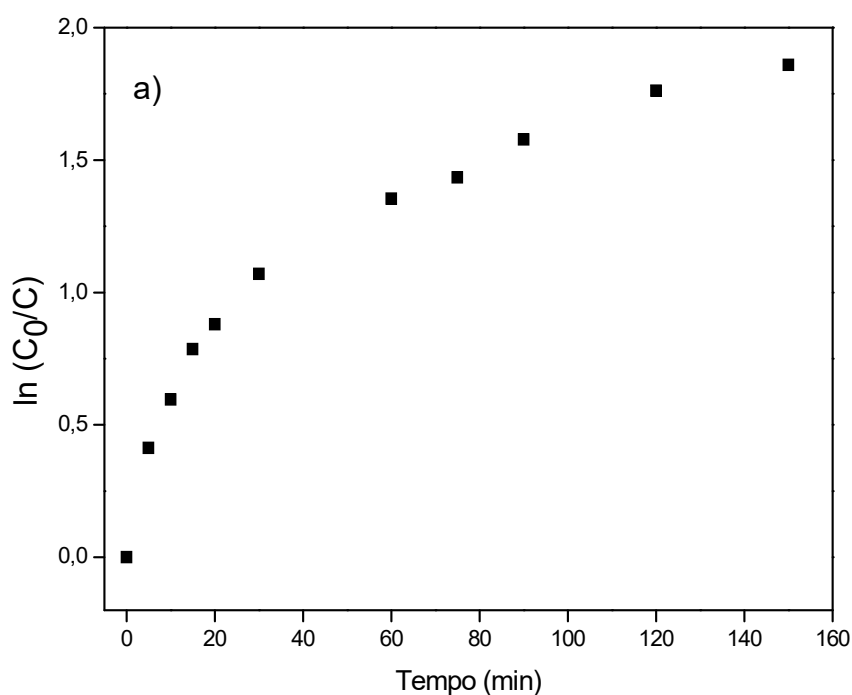
**Figura 32:** Fotos de amostras evidenciando a descoloração do azul de metileno a uma concentração inicial de  $6,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando as microesferas contendo ZCT-rGO. a) 0 minutos; b) 10 minutos; c) 30 minutos; d) 60 minutos; e) 90 minutos; f) 150 minutos; g) 180 minutos.

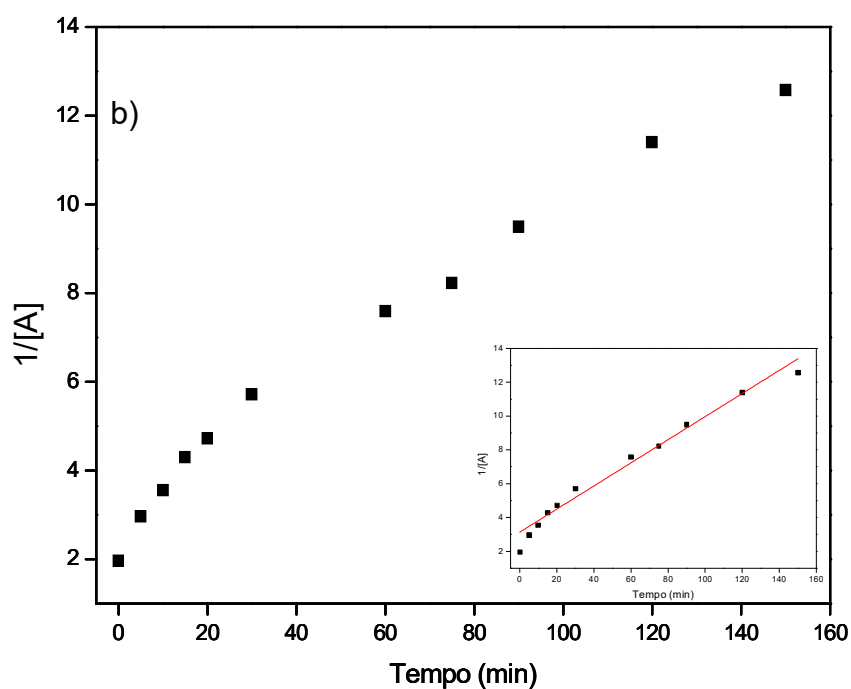


A cinética da reação de degradação do corante na presença dos catalisadores foi avaliada empregando os modelos cinéticos convencionais. Os resultados obtidos empregando o nanocompósito ZCT-rGO estão ilustrados na Figura 33 e são concordantes, uma vez que o  $\ln(C_0/C)$  não apresentou linearidade em função

do tempo, enquanto o inverso da absorvância, ( $1/[A]$ ), revelou comportamento linear expresso pela equação  $1/[A] = 1/(3,13) + 0,07x$  ( $R^2=0,96$ ), indicando que o processo de sonocatálise do corante é uma reação de segunda ordem com constante de velocidade ( $k$ ) igual a  $0,07 \text{ min}^{-1}$  [22].

**Figura 33:** Cinética da reação de degradação do azul de metileno a)  $\ln(C_0/C)$  e b)  $1/[A]$ . Gráfico inserido expressa a linearidade do inverso da absorvância versus o tempo.



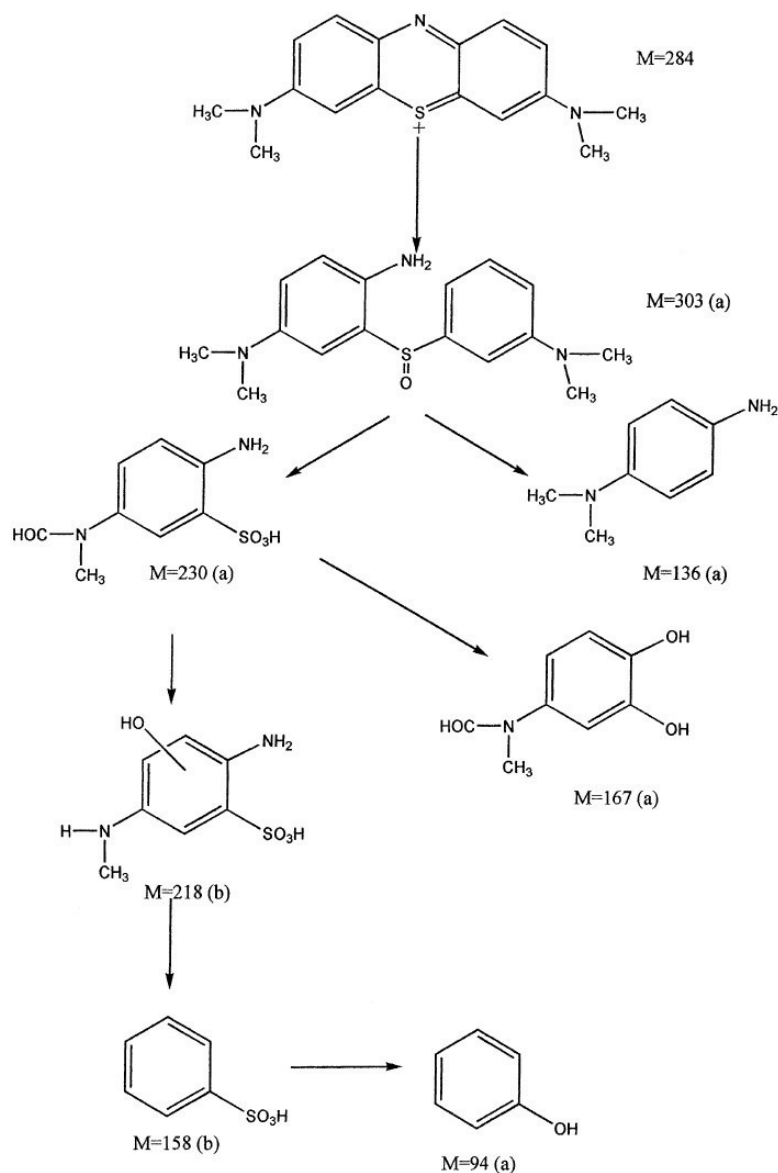


Para o processo utilizando o rGO como catalisador, a ordem da reação e a constante de velocidade, não puderam ser definidas, uma vez que, o seu comportamento durante a degradação não foi constante (Figura 29c), não se adequando aos modelos cinéticos convencionais. Portanto, esse processo de degradação deve se apresentar como uma reação mais complexa sendo necessário a realização de mais estudos.

O estudo realizado por Houas e colaboradores [106] propôs a degradação do azul do metileno a partir da técnica de fotocatalise empregando o  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Os produtos de degradação foram analisados por GC-MS e um mecanismo de degradação foi proposto conforme a Figura 34.



**Figura 34:** Mecanismo de degradação do azul de metileno. Figura obtida da referência [106]



O processo de degradação inicia-se com os radicais hidroxilas formados agindo na oxidação do grupo funcional  $R-C-S^+=C$  para  $R-C-S(=O)$  de  $m/e = 303$ , induzindo a abertura do anel aromático. O grupo sulfóxido sofre um segundo ataque do  $OH^\bullet$  e produz a dissociação dos anéis originando dois intermediários de  $m/e = 230$  e  $136$ . Em seguida, o radical livre ataca o enxofre gerando os

produtos de degradação de  $m/e = 218$  e  $158$ . O processo de oxidação libera ions  $\text{SO}_4^{2-}$  e produz o composto fenólico de  $m/e = 94$ . O intermediário de  $m/e = 230$  sofre ainda a perda de um grupo amino produzindo o subproduto de  $m/e = 167$  [106].

Portanto, baseado nos resultados obtidos dos procedimentos eletroanalíticos somados aos dos processos sonocatalíticos, o material obtido nesse trabalho se apresentou multifuncional e demonstrou um potencial para serem aplicados como sensores na detecção de espécies eletroativas bem como, catalisadores no processo de degradação de poluentes orgânicos.

;;

## 5. CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas evidenciaram o crescimento *in situ* dos nanocristais semicondutores de ZnCdTe em matriz de óxido de grafeno reduzido.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com o nanocompósito mostrou sensibilidade na detecção do carbendazim e portanto, os parâmetros de análise foram otimizados e as melhores condições estabelecidas. Uma curva analítica foi construída no intervalo linear de  $9,98 \cdot 10^{-8}$  a  $1,20 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,997$ ) com limites de detecção e quantificação iguais a  $9,20 \cdot 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e  $2,80 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

O método eletroanalítico mostrou-se seletivo analito na presença dos principais componentes da laranja e portanto, foi aplicado em amostras reais no qual foi constatado a presença de 5,56 ppm do carbendazim, evidenciando uma possível contaminação do fruto, uma vez que, a legislação estabelece como limite máximo de resíduos para amostras cítricas o valor de 5,00 ppm.

A multifuncionalidade do nanocompósito, ZCT-rGO, foi verificada empregando técnica de sonocatálise. Durante o procedimento, foi observado a descoloração do corante azul de metileno ao final de 180 minutos. A cinética da reação foi estabelecida, sendo de segunda ordem, apresentando uma constante de velocidade ( $k$ ) = 0,07 min<sup>-1</sup>.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Schmid, G. *Nanoparticles from Theory to Application*, Wiley-VCH, **2004**.
- [2] Marín, S.; Merkoçi, A. Nanomaterials based electrochemical sensing applications for safety and security. *Electroanalysis*, **2012**, 24, 459-469.
- [3] Zarbin, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1469-1479.
- [4] Gao, N.; Fang, X. Synthesis and development of graphene-inorganic semiconductor nanocomposites. *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 8294-8343.
- [5] Qian, H.; Dong, C.; Peng, J.; Qiu, X.; Xu, Y.; Ren, J. High-quality and water-soluble near-infrared photoluminescent CdHgTe / CdS quantum dots prepared by adjusting size and composition. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 16852–16857.
- [6] Liang, G.; Liu, H.; Zhang, J.; Zhu, J. Ultrasensitive Cu<sup>2+</sup> sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots. *Talanta*, **2010**, 80, 2172–2176.
- [7] Matos, C. R. S.; Candido, L. P. M.; Souza Jr., H. O.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Gimenez I. F. Study of the aqueous synthesis, optical and electrochemical characterization of alloyed ZnxCd1-xTe nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*, **2016**, 178, 104-111.
- [8] Beitollahi, H.; Hamzavi, M.; Torkzadeh-mahani, M.; Shanesaz, M.; Hassan, K. M. A novel strategy for simultaneous determination of dopamine and uric acid using a carbon paste electrode modified with CdTe quantum dots. *Electroanalysis*, **2014**, 26, 1-11.
- [9] Amelia, M.; Lincheneau, C.; Silvi, S.; Credi, A. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 5728-5743.
- [10] Deng, S.; Lei, J.; Cheng, L.; Zhang, Y.; JuU, H. Amplified electrochemiluminescence of quantum dots by electrochemically reduced graphene oxide for nanobiosensing of acetylcholine. *Biosensors and Bioelectronics*, **2011**, 26, 4552-4558.
- [11] Guo, C. X.; Yang, H.; B.; Sheng, Z. M.; Lu, Z.; S.; Song, Q. L.; Li, C. M. Layered graphene/quantum dots for photovoltaic devices\*\*. *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 3078-3081.

- [12] Sajjadi, S.; Khataee, A.; Kamali, M. Sonocatalytic degradation of methylene blue by a novel grapheme quantum dots anchored CdSe nanocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2017**, 39, 676-685.
- [13] Matos, C. R. S.; Souza Jr., H. O.; Santana, T. B. S.; Candido, L. P. M.; Cunha, F. G. C.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te semiconductor nanocrystal alloys: Synthesis, preparation of nanocomposites with graphene-based materials, and electrochemical detection of lidocaine and epinephrine. *Microchim Acta*, **2017**.
- [14] Trojanowicz, M. Determination of pesticides using electrochemical enzymatic biosensors. *Electroanalysis*, **2002**, 14, 19-20.
- [15] Khare, N. G.; Dar, R. A.; Srivastava, A. K. Determination of carbendazim by adsorptive stripping differential pulse voltammetry employing glassy carbon paste electrode modified with graphene and amberlite XAD 2 resin. *Electroanalysis*, **2015**, 27, 1915 – 1924.
- [16] Petroni, J. M.; Lucca, B. G.; Fogliato, D. K.; Ferreira, V. S. Sensitive approach for voltammetric determination of carbendazim based on the use of an anionic surfactant. *Electroanalysis*, **2016**, 28, 1362 – 1369.
- [17] Gobouri, A. A. Ultrasound photocatalytic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for degradation of dyes used by textile industry. *Res Chem Intermed*, **2016**, 42, 5099–5113.
- [18] Ghosh, T.; Ullah, K. Nikam, V.; Park, C.; Meng, Z. Z.; Oh, W. The characteristic study and sonocatalytic performance of CdSe-graphene catalytic in the degradation of azo dyes in aqueous solution under dark conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, 20, 768–776.
- [19] Groeneveld, E.: Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)- nanocrystals. Ph.D. Thesis, Utrecht University, Utrecht, **2012**.
- [20] Martins, M. A.; Trindade, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundas na bancada do químico. *Quim. Nova*, **2012**, 35, 1434-1446.
- [21] Koole, R.; Groeneveld, E.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A.; Donegá, C. M. Size effects on semiconductor nanoparticles. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**, 13- 59.
- [22] Atkins, P.; Paula, J. Physical chemistry. 8<sup>a</sup> Ed., W. H Freeman and Company

- [23] Matos, Charlene Regina. Síntese e aplicação de nanocristais de semicondutores inorgânicos ternários. Tese de Doutorado. UFS, Sergipe, SE, Brasil, **2016**.
- [24] Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*, **2010**, 43, 190-200.
- [25] Li, Y.; Zhong, H.; Li, R.; Zhou, Y.; Yang, C.; Li, Y. High-Yield fabrication and electrochemical characterization of tetrapodal CdSe, CdTe, and CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> nanocrystals\*\*. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1705–1716.
- [26] Li, Y.; Jing, L.; Qiao, R.; Gao, M. Aqueous synthesis of CdTe nanocrystals: progresses and perspectives. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 9293–9311.
- [27] Wang, Q.; Fang, T.; Liu, P.; Deng, B.; Min, X.; Li, X. Direct synthesis of high-quality water-soluble CdTe:Zn<sup>2+</sup> quantum dots. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9208–9213.
- [28] Silva, F. O.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Quim. Nova*, **2010**, 33, 1933-1939.
- [29] Cheng, J.; Li, D.; Cheng, T.; Ren, B.; Wang, G.; Li, J. Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 589, 539–544.
- [30] Su, Y.; He, Y.; Lu, H.; Sai, L.; Li, W.; Shen, P.; Huang, Q.; Fan, C. The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase – Synthesized quantum dots and its modulation by surface coating. *Biomaterials*, **2009**, 30, 19–25.
- [31] Liang, G.; Liu, H.; Zhang, J.; Zhu, J. Ultrasensitive Cu<sup>2+</sup> sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots. *Talanta*, **2010**, 80, 2172–2176.
- [32] Zarkin, A. J. G.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *Quo vadis?* *Quim. Nova*, **2013**, 36, 1533-1539.
- [33] Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 132-145.
- [34] Medrano, M. G. M.; Rosu, H. C.; Torres, L. A.G. Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*, **2012**, 22, 20-23.

- [35] Bacon, M.; Bradley, S. J.; Nann, T. Graphene quantum dots. *Part. Part. Syst. Charact.*, **2014**, 31, 415–428.
- [36] Martínez-guerra, E.; Cifuentes-quintal, M. E.; Coss, R. Grafeno: un paso hacia el futuro. *Mundo Nano*, **2009**, 1.
- [37] Goerbig, M. O. Quantum Hall Effects, **2009**.
- [38] Pei, S.; Chen, H. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, **2012**, 50, 3210–3228.
- [39] Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.
- [40] Pei, S.; Zhao, J.; Du, J.; Ren, W.; Cheng, H. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, **2010**, 48, 4466–4474, 2010.
- [41] Katsukis, G.; Malig, J.; Schulz-drost, C.; Leubner, S.; Jux, N.; Guldi, D. M. Toward combining graphene and QDs: Assembling CdTe QDs to exfoliated graphite and nanographene in water. *ACS Nano*, **2012**, 6, 1915–1924.
- [42] Fernández, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Villar-rodil, S.; Solís-fernández, P.; Martínez-alonso, A.; Tascón, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hidrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C.*, **2010**, 114, 6426–6432.
- [43] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **2007**, 45, 1558–1565.
- [44] Shin, H.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S.; Park, H. K.; Jung, I.; Mei, H. J.; Jeong, H.; Kim, J. M.; Choi, J.; Lee, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1987–1992.
- [45] Cincotto, F. H.; Moraes, F. C.; Machado, S. A. S. Graphene nanosheetes and quantum dots: A smart material for electrochemical applications. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 1–9.
- [46] Zang, X.; Cui, X. Nanocomposites – New trends and developments. Chapter 10. Ed. InTech, **2012**.

- [47] Lu, Z.; Guo, C. X.; Yang, H. B.; Qiao, Y.; Li, C. M. One-step aqueous synthesis of graphene-CdTe quantum dot-composed nanosheet and its enhanced photoresponses. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 353, 588-592.
- [48] Chang, H.; Lv, X.; Zhang, H.; Li, J. Quantum dots sensitized graphene: In situ growth and application in photoelectrochemical cells. *Electrochemistry Communications*, **2010**, 12, 483-487.
- [49] Kaniyankandy, S.; Rawalekar, S.; Ghosh, H. N. Ultrafast charge transfer dynamics in photoexcited CdTe quantum dot decorated on graphene. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 16271- 16275.
- [50] Cao, A.; Liu, Z.; Chu, S.; Wu, M.; Ye, Z.; Cai, Z.; Chang, Y.; Wang, S.; Gong, Q.; Liu, Y. A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials. *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 103-106.
- [51] Markad, G. B.; Battu, S.; Kapoor, S.; Haram, S.H. Interaction between quantum dots of CdTe and reduced graphene oxide: investigation through cyclic voltammetry and spectroscopy. *J Phys Chem.*, **2013**, 117, 20944-20950.
- [52] Svancara, I.; Vytras, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis*, **2009**, 21, 7-28.
- [53] Li, F.; Li, J.; Feng, Y.; Yang, L.; Du, Z. Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2011**, 157, 110–114.
- [54] G1 SE, Sergipe é o 4º maior produtor de laranja do país, 2017. Disponível em: < <http://g1.globo.com/se/sergipe/noticia/2017/02/sergipe-e-o-4-maior-produtor-de-laranja-do-pais.html> /> (acessado em 26 de junho de 2017).
- [55] United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (acessado em 21 de junho de 2017).
- [56] Holland, P. T. Glossary of terms relating to pesticides. *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 68, 1167-1193.
- [57] Galli, A.; Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, L. H. M.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de



pesticidas em alimentos. *Quim. Nova*, **2006**, 29, 105-112.

[58] Silva, R. C.; Barros, K. A.; Pavão, A. C. Carcinogenicidade do carbendazim e seus metabólitos. *Quim. Nova*, **2014**, 37, 1329 -1334.

[59] Mostafalou, S.; Abdollahi, M. Pesticides and human chronic diseases: Evidence, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2013**, 268, 157-177.

[60] Agência EFE, EUA detectam fungicida proibido em suco de laranja do Brasil ,2012. Disponível em: < <http://g1.globo.com/mundo/noticia/2012/01/eua-detectam-fungicida-proibido-em-suco-de-laranja-do-brasil.html/>> (acessado em 21 de junho de 2017).

[61] IUPAC global availability of information on agrochemicals. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm> (acessado em 21 de junho de 2017).

[62] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. <http://portal.anvisa.gov.br/agrotoxicos> <http://portal.anvisa.gov.br/agrotoxicos> (acessado em 21 de junho de 2017).

[63] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Brasília, **2016**.

[64] Chen, H.; Zhang, W.; Yang, Z.; Tang, M.; Zhang, J.; Zhu, H.; Lu, P.; Hu, D.; Zhang, K. Determination of thiophanate-methyl and carbendazim in rapeseed by solid-phase extraction and ultra-high performance chromatography with photodiode array detection. *Instrumentation Science and Technology*, **2015**, 43, 511-523.

[65] Granby, K.; Andersen, J.H.; Christensen, H.B. Analysis of pesticides in fruit, vegetables and cereals using methanolic extraction and detection by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 520, 165-176.

[66] Subhani, Q.; Huang, Z.; Zhu, Z.; Zhu, Y. Simultaneous determination of imidacloprid and carbendazim in water samples by ion chromatography with fluorescence detector and post-column photochemical reactor. *Talanta*, **2013**, 116, 127-132.

[67] Razzino, C. A.; Sgobbi, L. F.; Canevari, T. C.; Cancino, J.; Machado, S. A. S. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. *Food Chemistry*, **2015**, 170, 360–365.

- [68] Gou, Y.; Guo, S.; Li, J.; Wang, E.; Dong, S. Cyclodextrin–graphene hybrid nanosheets as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of carbendazim. *Talanta*, **2011**, 84, 60–64.
- [69] Luo, S.; Wu, Y.; Gou, H. A voltammetric sensor based on GO–MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples. *Ionics*, **2013**, 19, 673–680.
- [70] Ya, Y.; Jiang, C.; Mo, L.; Li, T.; Xie, L.; He, J.; TANG, Li.; Ning, D.; Yan, F. Electrochemical determination of carbendazim in food samples using an electrochemically reduced nitrogen-doped graphene oxide-modified glassy carbon electrode. *Food Anal. Methods*, **2016**.
- [71] Ya, Y.; Wang, T.; Xie, L.; Zhu, L.; Li T.; Ning, D.; Yan, F. Highly sensitive electrochemical sensor based on pyrrolidinium ionic liquid modified ordered mesoporous carbon paste electrode for determination of carbendazim. *Anal. Methods*, **2015**, 7, 1493–1498.
- [72] Ashrafi, A. M.; Dordevic, J.; Guzsány, V.; Svancara, I.; Trtic-Petrovic, T.; Purenovic, M.; Vytras, K. Trace determination of carbendazim fungicide using adsorptive stripping voltammetry with a carbon paste electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7, 9717 – 9731.
- [73] Teadoun, D. N.; Noumbo, S. K.; Arnaud, K. T.; Ranil, T. T.; Zé, A. D. M.; Tonle, I. K. Square wave voltammetric determination of residues of carbendazim using a fullerene/multiwalled carbon nanotubes/nafion®/coated glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemistry*, **2016**.
- [74] Hernandez, P.; Ballesteros, Y.; Galan, F.; Hernandez, L. Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with silicone OV-17. *Electroanalysis*, **1996**, 8, 941–946.
- [75] Maximiano, E. M.; Lima, F.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J. Incorporation of thermally activated zeolite into carbon paste electrodes for voltammetric detection of carbendazim traces in milk samples. *Appl Electrochem.*, **2016**, 46, 713-723.
- [76] Pouran, S. R.; Bayrami, A.; Aziz, A. A. R.; Daud, W. W. M. A.; Shafeeyan, M. S. Ultrasound and UV assisted Fenton treatment of recalcitrant wastewaters using transition metal substituted-magnetite nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, **2016**, 222, 1076-1084.

- [77] Huang, Y.; Wang, H.; Zhang, G.; Fang, L. D.; Wang, J.; Song, Y.; Hydrothermal precipitation preparation of  $\text{CdS}@\text{(Er}^{3+}\text{:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{/ZrO}_2\text{)}$  coated composite and sonocatalytic degradation of caffeine. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2017**, 37, 222-234.
- [78] Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Research*, **2015**, 8, 355-381.
- [79] Abdullah, A. Z.; Ling, P. Y.; Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance  $\text{TiO}_2$  in the degradation of organic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 173, 159-167.
- [80] Khataee, A.; Kayan, B.; Gholami, P.; Kalderis, D.; Akay, S.; Dinpazhoh, L.; Sonocatalytic degradation of Reactive Yellow 39 using synthesized  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles on biochar. *Ultrasonics- Sonochemistry*, **2017**, 39, 540-549.
- [81] Wang, J.; Pan, Z.; Zhaohong, Z.; Zhang, X.; Wen, F.; Ma, T.; Jiang, Y.; Wang, L.; Xu, L.; Kang, P. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2006**, 13, 493–500.
- [82] Wu, Y.; Song, L.; Zhang, S.; Wu, X.; Zhanng, S.; Tian, H.; Ye, J. Sonocatalytic performance of  $\text{AgBr}$  in the degradation of organic dyes in aqueous solution. *Catalysis Communications*, **2013**, 37, 14-18.
- [83] Nagata, Y.; Nakagawa, M.; Okuno, H.; Mizukoshi, Y.; Yim, B.; Maeda, Y.; Sonochemical degradationonn of chlorophenols in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2000**, 7, 115–120.
- [84] Chakma, S.; Moholkar, V. S. Investigation in mechanistic issues of sonocatalysis and sonophotocatalysis using pure and doped photocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2015**, 22, 287–299.
- [85] Areerb, Y.; Cho, J. Y.; Jang, W. K.; Oh, W-C. Enhanced sonocatalytic degradation of organic dyes from aqueous solutions by novel synthesis of mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-graphene/ZnO@SiO}_2$  nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2018**, 41, 267–278.
- [86] Zhu, L.; Meng, Z. D.; Park, C. Y.; Ghosh, T.; Oh, W. C. Characterization and relative sonocatalytic efficiencies of a new MWCNT and CdS modified  $\text{TiO}_2$

catalysts and their application in the sonocatalytic degradation of rhodamine B, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, 20, 478–484.

[87] Hassani, A.; Khataee, A.; Karaca, S.; Karaca, C.; Gholami, P. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2017**, 35, 251–262.

[88] Khataee, A.; Saadi, S.; Vahid, B. Kinetic modeling of sonocatalytic degradation of reactive orange 29 in the presence of lanthanide-doped ZnO nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2017**, 34, 98–106.

[89] Zhou, M.; Yu, J.; Liu, S.; Zhai, P.; Jiang, L. Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films prepared by an EPD method. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 154, 1141–1148.

[90] Huong, C.V.; Amarendra, D. D.; Thao, T. L.; Sung-Hee, S.; Eun-Ji K.; Yoon-Seok, C. Magnetite Graphene Oxide Encapsulated in Alginate Beads for Enhanced Adsorption of Cr(VI) and As(V) from Aqueous Solutions: Role of Crosslinking Metal Cations in pH Control. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 307, 220–229.

[91] Wang, T.; Zhang, S.; Mao, C.; Song, J.; Niu, H.; Jin, B.; Tian, Y. Enhanced electrochemiluminescence of CdSe quantum dots composited with graphene oxide and chitosan for sensitive sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, **2012**, 31, 369–375.

[92] Matos, C. R. S.; Souza Jr., H. O.; Candido, L. P. M.; Costa, L. P.; Santos, F. A.; Alencar, M. A. R. C.; Abegao, L. M. G.; Rodrigues Jr, J. J.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Spectroscopic and electrochemical study of CdTe nanocrystals capped with thiol mixtures. *Mater. Res. Express*, **2016**, 3.

[93] Liu, J.; Yang, W.; Li, Y.; Fan, L.; Li, Y. Electrochemical studies of the effects of the size, ligand and composition on the band structures of CdSe, CdTe and their alloy nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 4778–4788.

[94] Kucur E.; Riegler, J.; Urban, G. A.; Nann, T. Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry. *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119.

[95] Haram, S. K.; Quinn, B. M.; Bard, A. J. Electrochemistry of CdS nanoparticles: A correlation between optical and electrochemical band gaps. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8860–8861.

- [96] Sobrova, P.; Ryvolova, M.; Hubalek, J.; Adam, V.; Kizek, R. Voltammetry as a tool for characterization of CdTe quantum dots. *Int. J. Mol. Sci.*, **2013**, 14, 13497-13510.
- [97] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Rev. Virtual Quim.*, **2013**, 5, 516-537.
- [98] Silva, M. F. C. G. Voltametria Cíclica — aplicações ao estudo de mecanismos de reacções induzidas por transferência electronica. *Quimica*, **1998**, 70.
- [99] Greff, R.; Peat, R.; Peter, L.M.; Pletcher, D.; Robinson, J.; Instrumental Methods in Electrochemistry, Horwood Publishing, **2001**, 178-228.
- [100] Ma, X.; Chao, M.; Wang, Z. Electrochemical detection of dopamine in the presence of epinephrine, uric acid and ascorbic acid using a graphene-modified electrode. *Anal Methods*, **2012**, 4, 1687-1692.
- [101] Hasan, M. M.; Hossain, E.; Mamun, M. A.; Ehsan, M. Q. Study of redox behavior of Cd(II) and interaction of Cd(II) with proline in the aqueous medium using cyclic voltammetry. *Journal of Saudi Chemical Society*, **2012**, 16, 145–151.
- [102] Li, Y.; Jiang, Y.; Mo, T.; Zhou, H.; Li, Y.; Li, S. Highly selective dopamine sensor based on graphene quantum dots self-assembled monolayers modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2016**, 767, 84–90.
- [103] Tang, B. L.; Wang, Y.; Li, Y.; Feng, H.; Lu, J.; Li, J. Preparation , structure ,and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 2782–2789.
- [104] Tang, L.; Wang, Y.; Li, Y.; Feng, H.; Lu, J.; Li, J. Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films. *Advanced Functional Material*, **2009**, 19, 2782-2789.
- [105] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 166, de 24 de julho de 2017.
- [106] Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 31, 145–157.